

Chem.

248

e-1

Chemische
Abhandlungen.
v. Pleischl.
1824.

Chem

2480 - 1

Reichel Linné Abhandl

R

Bemerkungen über einige Bereitungs-
methoden des oxydirten Stickgases und ins-
besondere über die von Hn. Grouvelle
vorgeschlagene,

v o m

Professor A. Pleischl

in Prag.

Am reinsten erhält man das oxydirte Stickgas, Stickstoffoxydul, oxydulirtes Salpeterstoffgas, oder Azotprotoxyd aus dem salpetersauren Ammoniak, zu dessen Bereitung eine von Salzsäure völlig befreite Salpetersäure angewendet wurde.

Berthollet und Humphry Davy *) ha-
ben die Eigenschaften des salpetersauren Ammo-
niaks näher beschrieben und letzterer, Berze-
lius und Ure die Zusammensetzung dieser Ver-
bindung näher untersucht.

Bei aufmerksamer Vergleichung der von H.
Davy angeführten Eigenschaften des salpeter-
sauren Ammoniaks, und besonders des Verhal-
tens desselben bei der Bereitung des oxydirten

*) Researches u. s. w. Untersuchungen über das oxydirte
Stickgas. Aus dem Engl. übersetzt. Lemgo 1812. —
Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft.
Aus dem Englischen übersetzt von Friedr. Wolff. Ber-
lin 1814.

Stickgases mit der Wirklichkeit, stiefs ich auf einige Dinge, die mir einer nähern Erörterung nicht unwürdig zu seyn schienen.

Davy führt (S. 85.) aus einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Salzen (compacten, faserigen und prismatischen) folgende Resultate an:

1) „Compactes oder trocknes salpetersaures Ammoniak erleidet bei einer Wärme unter 260° wenig oder gar keine Veränderung.“

2) „Bei einer Temperatur zwischen 270° und 300° sublimirt es sich langsam ohne zersetzt oder flüssig zu werden.“

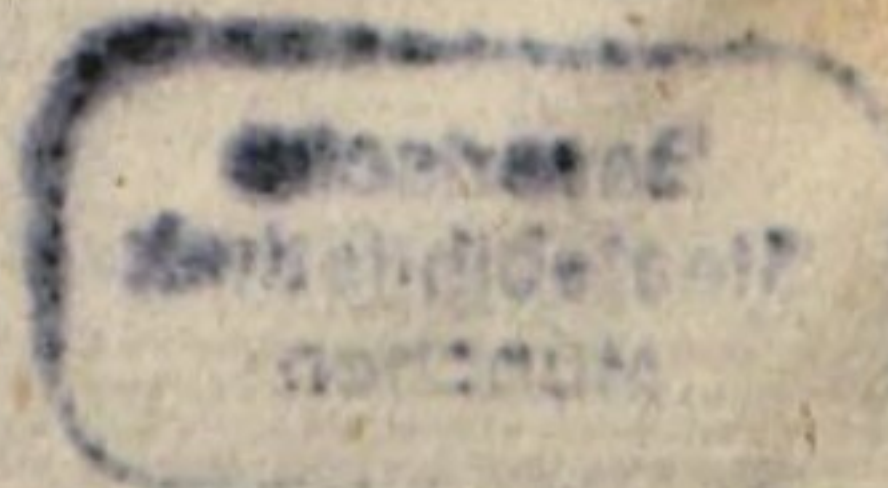
3) „Bei 320° wird es flüssig, zersetzt sich und fährt fort sich langsam zu sublimiren, so dafs es also ohne Zersetzung in den flüssigen Zustand weder übergeht, noch darin beharrt.“

4) „Bei einer Temperatur zwischen 340° und 480° zersetzt es sich schnell.“

Dagegen finde ich Einiges zu bemerken, da ich bei öfteren Darstellungen des Azotprotoxydes aus dem salpetersauren Ammoniak ein anderes von dem hier angeführten etwas abweichendes Verhalten beobachtete.

Mein Apparat war so vorgerichtet:

Eine kleine Tubulatretorte stand mit dem Quecksilberapparat durch eine Zuleitungsröhre in Verbindung; durch den Tubus wurde das vorher wohl getrocknete compacte salpetersaure Ammoniak eingefüllt, und jetzt ein Thermometer, dessen Kugel in das salpetersaure Ammoniak reichte, in den Tubus der Retorte befestigt und alles luft-



dicht lutirt. Die Erwärmung geschah mittelst einer Weingeistlampe. Man hatte also die Vermehrung oder Verminderung der Temperatur, und somit auch den Gang des Processes so ziemlich in seiner Macht, daher auch die Möglichkeit die Veränderungen des salpetersauren Ammoniaks, so wie die Temperatur, bei welcher sie eintraten, genau zu beobachten.

Mir war es nicht einleuchtend, wie in einem Apparat, in welchem der Verflüchtigung kein zu großes Hinderniß gesetzt ist, das salpetersaure Ammoniak, welches sich nach Davy unter denselben Umständen schon bei einer Temperatur zwischen 270° und 300° sublimirt, ohne zersetzt oder flüssig zu werden, und erst bei 320° flüssig und zersetzt wird, eine Zerlegung erleiden soll; ich glaube die Ursache dieses Widerspruches in dem Umstande zu finden, daß Davy seine Retorte mit salpetersaurem Ammoniak ganz voll füllte, daher die einzelnen Momente des Processes nicht genau beobachten konnte. Ich nahm weniger, und bedeckte nur den Boden der Retorte mit dem Salze und beobachtete Folgendes:

Bei $+45^{\circ}$ R. fing das vorher wohl getrocknete salpetersaure Ammoniak an, am Boden der Retorte flüssig zu werden; nach mehreren Minuten als das Thermometer

$+86^{\circ}$ R. zeigte, war die ganze Masse flüssig;

beim $+120$ R. zeigten sich weiße Dämpfe, welche sich an den Wänden der Retorte,

vorzüglich am Gewölbe derselben nach und nach niederschlugen, und als Tröpfchen herab rannen; bei $+140^{\circ}$ R. wallte die ganze Masse gleichförmig. Als das Thermometer bei $+180^{\circ}$ R. stand, war die Retorte mit Wasserdunst ganz angefüllt, und die flüssige Methode kochte; bei $+190^{\circ}$ R. zeigte sich das Vorhandenseyn des oxydirten Stickgases in der entweichenden Luft dadurch, daß ein glimmender Docht in derselben mit heller Flamme wieder aufloderte. Bei $+198^{\circ}$ R. war die Entwicklung des oxydirten Stickgases im besten Gange, bei welcher Temperatur das Thermometer auch durch viele Minuten stehen blieb. — Unglücklicher Weise bekam das Retörtchen vor Beendigung der Operation am Boden einen Sprung.

Nachdem der Apparat abgekühlt und auseinander genommen war, zeigte sich im Halse der Retorte prismatisch krystallisirtes salpetersaures Ammoniak, sogar in der Zuleitungsröhre bemerkte ich weißse Flecken vom salpetersauren Ammoniak, auch das Thermometer, so weit es sich in der Retorte befand, war mit geschmolzenem salpetersauren Ammoniak beschlagen.

Oft bereitete ich früher oxydirtes Stickgas, um die wesentlichen Eigenschaften desselben den

Zuhörern zu zeigen, aber niemals sprang die Retorte, es war mir daher das Springen derselben gerade jetzt um so unangenehmer; ich konnte die Ursache nur darin finden, daß ein Wassertropfen an den Wänden der Retorte herabrieselnd bis auf den am meisten erhitzten Boden gelangte, dort ungleichförmige Zusammenziehung der Glasmasse und somit Springen derselben veranlaßte. Bei Wiederholung des Versuches setzte ich das Retörtchen in ein Sandbad; übrigens waren alle Umstände wie vorhin.

Bei $+ 65^{\circ}$ R. wurde das Schmelzen des Salzes sichtbar, wahrscheinlich begann dieses am Boden schon früher wie gestern bei $+ 45^{\circ}$ R., konnte aber nicht gesehen werden. Als das Thermometer

$+ 85^{\circ}$ R. Temperatur anzeigte, erschienen wenige Dämpfe in der Retorte; der in der Retorte befindliche Theil des Thermometers fing an, weiß beschlagen zu werden;

bei $+ 90^{\circ}$ R. war die ganze Masse flüssig;

bei $+ 125^{\circ}$ R. zeigten sich Blasen und einfangen des wenigsten Wallen;

bei $+ 150^{\circ}$ R. war die Retorte ganz mit Dämpfen angefüllt, man konnte jetzt nicht hineinsehen;

bei $+ 183^{\circ}$ R. war die Retorte ganz beschlagen, und Wassertröpfchen zeigten sich an den Wänden der Retorte und im Retortenhalse;

bei $+190^{\circ}$ R. entzündete sich ein glimmendes Kerzchen in der aufgesammelten Luft zwar noch nicht, glühte aber sehr lebhaft darin fort, wodurch die Gegenwart des oxydirten Stickgases angezeigt wird;

bei $+198^{\circ}$ R. entwickelte sich eine Luft, in welcher der glimmende Docht eines Kerzens mit heller Flamme aufloderte. Die Weingeistlampe wurde einige Minuten entfernt, das Thermometer sank auf

$+195^{\circ}$ R. zurück, und sogleich hörte die Gasentwicklung auf. Als die Lampe wieder darunter gestellt worden, zeigte sich die Gasentwicklung auch bald wieder, ging ruhig gleichförmig und ziemlich rasch vor sich, als das Thermometer

$+205^{\circ}$ R. zeigte und bei diesem Grade einige Zeit stehen blieb.

Auch dießmal fand sich in der Retorte und an demjenigen Theile des Thermometers, der in dem Retörtchen eingesenkt war, sublimirtes geschmolzenes salpetersaures Ammoniak, welches daran gelassen 96 Stunden feuchter Luft ausgesetzt blieb, aber keine Feuchtigkeit anzog, wenigstens konnte das Gefühl der Finger keine bemerken, allein nach einigen Tagen fand man das Salz ganz zerflossen.

Salpetersaures Ammoniak geht also ohne Zersetzung zu erleiden in den flüssigen Zustand über, beharrt darin, und kann sogar bis zum Aufwallen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Das erhaltene Gas war farbenlos, durchsichtig, wie die atmosphärische Luft; ein glimmender Docht loderte in demselben mit heller weißer Flamme auf, und brannte darin lebhaft fort; heftig brennender Schwefel und Phosphor brannten darin fort, schwach brennend hinein gebracht verloschen sie darin; eine Stahlfeder mit Feuerchwamm an der Spitze glühend gemacht, war ich dießmal nicht so glücklich zum Brennen zu bringen, obschon ich dieß oft im Stickstoffoxydul bewerkstelligte.

Bei der Untersuchung im Volta'schen Oxy-meter über gekochtem Wasser nahm ich auf 100 Raumtheile oxydirtes Stickgas 100 Raumtheile Hydrogen und fand im 1sten Versuch 105 Raumtheile Rückstand; im 2ten 104, im 3ten 103; im 4ten, wo ich 200 Raumtheile oxydirtes Stickgas mit 200 Raumtheilen Hydrogen vermengt durch den elektrischen Funken entzündete, 203 Raumtheile Rückstand. Der erste dieser Versuche stimmt mit den Versuchen Davy's *) sehr nahe zusammen; denn Davy erhielt, als er 46 Maafs Wasserstoffgas mit eben so viel oxydирtem Stickgase entzündete, im Rückstand 49 Raumtheile Gas, also von 100 oxydirten Stickgas 106,5; in

*) Untersuchungen des oxydirten Stickgases u. s. w. Erster Th. S. 269. Versuch 3 u. 4.

einem andern Versuch ließen 40 Maafs Wasserstoffgas mit 39 Maafs oxydirtem Stickgas entzündet 41 Maafs Gas im Rückstand, also auf 100 berechnet 105,1. Indessen muß ich bemerken, daß meine Resultate von den Davy'schen darin bedeutend abwichen, daß Davy dieses rückständige Gas für bloßes Azot erklärt, während ich in dem rückständigen Gas noch Hydrogen fand, was bei Davy der Fall nicht war, denn er sagt ausdrücklich, daß sich das rückständige Gas mit Oxygen nicht mehr entzündete, während der Gasrückstand von jedem meiner der bisher angeführten und der noch später anzuführenden Versuche durch flammende Körper in Berührung mit atmosphärischer Luft sich entzündete und mit leichter Flamme verloderte, mithin noch unverbrauchtes Hydrogen enthielt. — Nimmt man an, wogegen nichts einzuwenden seyn dürfte, daß das Oxygen des oxydirten Stickgases sich mit dem Hydrogen zu Wasser in dem Verhältnisse von 1 Raumtheil Oxygen zu 2 Raumtheilen Hydrogen verband, so geht der Oxygeengehalt des oxydirten Stickgases daraus hervor, und würde für die ersten drei Versuche 32 Raumtheile im Durchschnitt und für den 4ten Versuch $32\frac{5}{6}$ Raumtheile betragen.

Freilich kann und wird man einwenden, daß hierbei auf die Ausdehnung des Azots keine Rücksicht genommen wurde, da doch im oxydirten Stickgase 1,00 Maafs Azot mit 0,50 Maafs Oxygen zu 1,00 Maafs verdichtet vorhanden sind. Das ist allerdings wahr, allein wie kommt es aber, daß bei dieser Zusammensetzung des oxydirten

Stickgases Hydrogen übrig bleiben konnte? Es hätten sich ja die 1,00 Raumtheile Hydrogen mit den 0,50 Rtheilen Oxygen gänzlich zu Wasser verbinden sollen. Ich bedaure recht sehr, daß ich bei den Versuchen zugleich die Menge des übrig gebliebenen Hydrogens nicht bestimmte, und jetzt nicht Zeit habe, diese Versuche zu wiederholen.

Berechnet man unter obiger Voraussetzung nach den Ergebnissen der Versuche die Gewichtsmengen der Bestandtheile des Azotoxyduls, so erhält man für den 4ten Versuch in 100 Gewichtstheilen

Azot	64,24
Oxygen	35,76
	100,00

für die andern 3 Versuche: Azot 65,109

Oxygen	34,891
	100,000

Damit Jedermann im Stande sey, sich von der Richtigkeit meiner Resultate zu überzeugen, so setze ich die Umstände, unter welchen ich arbeitete, hieher.

Der Barometerstand war $0,7386^m$; Temperatur des Quecksilbers im Barometer $+5^{\circ}$ R; Temperatur des oxydirten Stickgases $+16^{\circ}$ R.

Nach vorgenommener Correction des Niveau's, der Temperatur des Mercurs im Barometer, des Barometerstandes und der Temperatur erhielt man bei der Berechnung des Raumes auf das Gewicht vorstehende Resultate.

Obschon ich über Wasser arbeitete, so glaube ich doch meinen Versuchen einiges Zutrauen schenken zu dürfen, und gestehe, daß ich absichtlich gut ausgekochtes Wasser als Sperrflüssigkeit wählte, um zu sehen, wie nahe diese Versuche mit denjenigen ausgezeichneter Chemiker, welche über Quecksilber arbeiteten, übereinstimmen würden; zugleich muß ich aber auch bemer-

	Davy		Four- croy, Vauque- lin, Thenard	Berzelius	
	1)	2)	3)	4)	5)
Azot	63,415	63	59,43	63,72	63,93
Oxygen	36,585	37	40,57	36,28	36,07

Darnach berechnetes Aequivalent für das

Azot	173,336	170,27	146,487	175,63	177,238
------	---------	--------	---------	--------	---------

1) Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft. Aus dem Englischen übersetzt von Friedr. Wolff. S. 91 und 232. Berlin 1814.

2) Chemische und physiologische Untersuchungen über das oxydirte Stickgas u. s. w. Aus dem Englischen übersetzt. Lemgo 1812. Th. 1. S. 99 u. 302.

3) Dasselbst II. Theil. S. 303.

4) Elemente der Chemie der unorganischen Natur.

5) Alphabetische Tafeln über das Atomengewicht u. s. w. Uebersetzt von K. A. Blöde. Dresden 1820. S. 56.

ken, daß die Verpuffung so schnell als möglich eingeleitet wurde, um die Absorption des Gases durch das Wasser zu verhüten.

Zur vergleichenden Uebersicht erlaube ich mir, hier das Bestandtheilverhältniß des Azotprotoxydes nach der Angabe einiger Chemiker zusammenzustellen.

Gay Lussac	Dei- mann	Döbereiner	Pleischl
6)		7)	8)
63,72	62,5	61,54	64,286
36,28	37,5	38,46	35,714

Azot, das Oxygen = 100 gesetzt.

175,634	166,66	160,1	180,0	179,64
---------	--------	-------	-------	--------

6) Gilbertt's Annalen B. 36. S. 36.

7) Schweigger's Journal B. 14. S. 218.

8) Beiträge zur Proportionslehre. 1. Heft. S. 2. Jena 1816.

Der Unterschied zwischen meinem Resultate und denen Anderer beträgt in 100 Gewichtstheilen:

			Unterschied in 100 Gewichtstheilen. Ich erhielt	
Nach Davy . . .	{	1.	0,825	mehr
		2.	1,24	desgl.
Fourcroy, Vauquelin und Thenard . .		3.	4,81	desgl.
Berzelius . . .	{	4.	0,52	desgl.
		5.	0,31	desgl.
Gay Lussac . . .		6.	0,52	desgl.
Deimann . . .			1,74	desgl.
Döbereiner . . .	{	7.	2,70	desgl.
		8.	0,046	weniger

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die von mir erhaltenen Resultate, die ich in Gegenwart meiner Zuhörer so aufzeichnete, wie sie der Versuch gab, wenn darnach die Verhältnisse der Bestandtheile des oxydirten Stickgases berechnet werden, ziemlich nahe mit der Angabe von Berzelius (5.) übereinstimmen, am meisten aber mit der letzten Angabe Döbereiners (8.) übereinkommen; zugleich ersieht man auch, daß die von mir gefundenen Verhältnisse nicht so bedeutend von den Verhältnissen Anderer abweichen, als diese unter einander.

Berechnet man nach diesen Bestandtheilverhältnissen die *Aequivalente* in dem oxydirten Stickgas nach der Annahme, daß in demselben 1 Antheil, (Verhältniß, Differential, Mischungsgewicht,) Oxygen mit 1 Antheile Azot verbun-

den sey, so erhält man die abweichenden Zahlenverhältnisse, wie ich sie oben gleich beigesetzt habe, woraus ebenfalls hervorgeht, daß sich mein Resultat nicht zu weit von der für das Azot angenommene Zahl $= 175,4$ und nach Berzelius 177,26 entferne.

Mit gekochtem Wasser zusammengebracht wurde die Luft absorbirt, und zwar hatten nach 24 Stunden bei öfters wiederholtem Schütteln 100 Raumtheile Wasser 63,33 Raumtheile Gas aufgenommen; nach 48 Stunden betrug die Menge des von 100 Raumtheilen Wasser absorbirten Gases 70,83 Raumtheile, also nahe 71, die Temperatur des Zimmers wechselte binnen dieser Zeit von $+ 12^{\circ}$ bis 16° R. der Barometerstand von $0,^m7386$ bis $0,^m7420$ und die Temperatur des Merkurs im Barometer von $+ 4^{\circ}$ bis 5° R.

Nachdem bei öfter vorgenommenem Schütteln nach längerer Zeit keine Gasabnahme mehr bemerkt wurde, untersuchte man das rückständige Gas in Volta's Oxyrometer und fand in 100 Raumtheilen desselben 30 Raumtheile Oxygen; das Wasser hatte einen süßlichen Geschmack erhalten.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich auch das Verhältniß zwischen Wasser und Salpetersäure zu finden, wenn Stickstoffoxydul mittelst Zink und verdünnter Salpetersäure bereitet werden will.

Da H. Davy in seinem öfter schon angeführten Werke Manches noch unbestimmt läßt, und Fourcroy, Vauquelin und Thenard, im Anhang dazu II. Th. S. 306 die Verdünnung

nach dem sehr unzuverlässigen Beaumé'schen Aräometer angeben, und alle übrigen Schriftsteller, worunter Grotthufs *) insbesondere, nur rathen, *recht stark verdünnte* Salpetersäure zu nehmen, bei der gewöhnlichen Temperatur und sehr langsam die wechselseitige Einwirkung geschehen zu lassen, so wollte ich hier etwas Bestimmteres finden.

Mein Apparat bestand in einer kleinen zweihäligen Woulfe'schen Flasche; in dem einen Halse war das gekrümmte Entbindungsrohr, in dem zweiten eine an beiden Enden offene Glasröhre luftdicht befestiget, durch welche ich von Zeit zu Zeit Salpetersäure nachgießen konnte, ohne den Apparat auseinander legen zu müssen.

Ich nahm Salpetersäure, deren Eigengewicht 1,2 bei der Temperatur $+ 14^{\circ}$ R. oder $17,5^{\circ}$ C. betrug; davon nahm ich 1 Gewichtstheil auf 20 Gewichtstheile destillirten Wassers, und brachte Zink in Stücken hinein; die Zimmertemperatur wechselte zwischen 12° und 15° R.; die Einwirkung war sehr unbedeutend. Es zeigten sich wohl an den Zinkstückchen Bläschen, welche sich aber nur beim Schütteln losmachten, und so wenig betrugen, daß nicht eine einzige Gasblase in den Quecksilberapparat übertrat.

Nach 24 Stunden wurde noch ein Gewichtstheil Salpetersäure zugesetzt, worauf die Gasentwicklung zunahm, aber noch immer so gering war, daß das Gas vom Wasser absorbirt wurde,

*) Aequivalenten - Tafeln u. s. w. Nürnberg 1821.

und nicht in den Mercurapparat gelangte. Nach 24 Stunden, als noch keine Gasansammlung bemerkt wurde, setzte man wieder 1 Gewichtstheil derselben Salpetersäure hinzu, so dafs jetzt auf 20 Gewichtstheile Wasser 3 Gewichtstheile Säure zugegen war. Jetzt erschienen die Luftbläschen zahlreicher und nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde war einige Luft in dem Gasometer angesammelt, welche ein glimmendes Kerzchen zwar nicht entzündete, aber auch nicht verlöschen machte. Jetzt wurde die Flüssigkeit ausgeleert, und auf 5 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Salpetersäure von 1,2 Eigg. genommen; die Einwirkung war ziemlich langsam. Nach 48 Stunden hatte sich einige Luft angesammelt, in welcher ein glimmender Docht nur mit hellerem Glanze fortglühte.

Noch zu keinem entsprechenden Resultate gelangt, liefs ich Zink und Salpetersäure erneuern und zwar auf 3 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Salpetersäure nehmen und den Apparat luftdicht verschliessen. Jetzt erfolgte eine nicht unbedeutende wechselseitige Einwirkung des Zinks auf die Salpetersäure und umgekehrt, sie war ziemlich nahe so heftig, als wenn ein Paar Stückchen Zink in unsere Hydrogenzündmaschinen gethan werden, um sie wieder zu füllen. Ich fürchtete schon ein zu grosses Verhältnifs von Salpetersäure angewandt zu haben, doch beruhigte mich das langsame Erscheinen der Gasblasen und die Untersuchung der in dem Glascylinder angesammelten Luft; diese wurde zum Theil vom Wasser absorbirt, vermochte aber noch

nicht einen glimmenden Körper zu entzünden, welcher bloß lebhaft darin fortglühte. Dieß war ein hinlänglicher Beweis, daß oxydirtes Stickgas sich zwar entwickelte, aber mit atmosphärischer Luft aus der Entbindungsflasche gemengt und verdünnt war. Binnen 2 Stunden sammelte sich eine Luft, welche farbenlos, durchsichtig wie atmosphärische Luft, mit dieser in Berührung keine Dämpfe, insbesondere keine rothen Dämpfe verbreitete, ein hineingebrachtes glimmendes Kerzchen mit heller Flamme wieder entzündete und vom Wasser in bedeutender Menge absorbirt wurde, also oxydirtes Stickgas war ohne Spur von Salpetergas. Die Temperatur der salpetersauren Flüssigkeit in der Entwicklungsflasche hatte sich während dieses Processes um einige Grade vermehrt. Nach vier Stunden erfolgte keine Gasentwickelung mehr, ich ließ daher wieder Salpetersäure in einem solchen Verhältnisse zusetzen, daß auf 2,25 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Salpetersäure vorhanden war, worauf die Gasentwicklung wieder eintrat.

Nimmt man an, daß nach Herrn Meißners *) Tabellen eine Salpetersäure von 1,200 specifischem Gewicht bei $+ 17,5^{\circ}$ C. in 100 Gewichtstheilen auf 72 Gewichtstheile Wasser 28 Gewichtstheile einer Salpetersäure enthält, deren Eigengewicht bei $17,5^{\circ}$ C. $=$ ist 1,560, so ist in dieser Säure 1 Gewichtstheil Salpetersäure von

*) Anfangsgründe des chemischen Theils der Naturwissenschaft von P. T. Meißner II. Band. S. 558.

1,56 Eigg. mit 2,57 Gewichtstheilen Wasser verdünnt; zu dieser so verdünnten setzte ich noch 3 Gewichtstheile Wasser hinzu, es waren also in der angewandten Salpetersäure, welche mit Zink oxydirtes Stickgas lieferte, auf 1 Gewichtstheil Säure von 1,56 Eigengewicht 5,57 Gewichtstheile Wasser zugegen und 4,82 Gewichtstheile Wasser, als 2,25 Wasser zur Verdünnung genommen wurden.

Da ich nun von der einen Seite die Grenze der größten Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser gefunden hatte, so wollte ich von der andern Seite auch in Erfahrung bringen, wie concentrirt denn die Salpetersäure angewendet werden dürfe, wenn daraus mittelst Zink oxydirtes Stickgas erhalten werden soll.

Ich nahm jetzt gleiche Gewichtstheile derselben Salpetersäure von 1,2 Eigg. und Wasser. Die wechselseitige Einwirkung war sehr rasch und heftig und alsogleich erfolgte Gasentwicklung, und schon nach einigen Minuten sammelte sich in der Glasglocke eine Luft, in welcher ein glimmendes Kerzchen sich schnell und mit knatterndem Geräusch entflammte. Befeuchtetes blaues Lackmuspapier in Berührung mit atmosphärischer Luft darüber gehalten, veränderte seine Farbe nicht im geringsten, und von rothen Dämpfen war keine Spur zu bemerken, selbst der Geruch konnte keine salpetrige Säure wahrnehmen. Das entwickelte oxydirte Stickgas war mithin frei vom Salpetergas.

Mein Apparat war dießmal klein, die angewandte Menge-Säure betrug nicht viel, war also bald gesättigt, daher erfolgte bald Abnahme der Gasentwicklung und endlich Stillstand. Die Temperatur im Entwicklungsgefäße erhöhte sich wenigstens auf $+ 38^{\circ}$ R. nach dem Gefühle der Hand zu urtheilen, denn als ich später die Operation unterbrach, weil die Entwicklung langsam vor sich ging, stieg das hineingebrachte Thermometer noch auf $+ 32^{\circ}$ R.

Derselbe Versuch wurde in einer dreihalsigen Flasche wiederholt und ein Thermometer hineingestellt, um die Temperatur genauer zu bestimmen, auch Zink und Salpetersäure wurden gewogen.

Nach Berzelius ist die Zahl für das Zink $= 806,45$; für das Zinkoxyd ($+ 200$ Oxygen) $= 1006,45$; für die Salpetersäure $= 677,26$, zwei Antheile $= 1354,52$, daher für das salpe-

tersaure Zinkoxyd $\ddot{\text{Zn}} \overset{\text{:::}}{\text{N}^2} = 2360,97$.

Es brauchen also $806,45$ Zink, um Zinkoxyd zu werden, 200 Oxygen; das oxydirte Stickgas enthält auf $177,26$ Azot 100 Oxygen; die Salpetersäure enthält auf $177,26$ Azot 500 Oxygen; sie kann daher, wenn sie in oxydirtes Stickgas und Oxygen zerfällt, 400 Oxygen an das Zink abtreten, welches aber nur 200 benöthigt, um Zinkoxyd zu werden; man braucht daher, um mit $806,45$ Zink oxydirtes Stickgas zu erhalten, nur $338,63$, also nur einen halben Antheil Salpetersäure. Ueberdieß müssen aber noch 2 Antheile

Salpetersäure $= (677,26 \times 2 =) 1354,52$ vorhanden seyn, um mit dem entstandenen Zinkoxyd $(806,45 + 200 =) 1006,45$ salpetersaures Zinkoxyd $= 2360,97$ zu bilden. Diese Berechnung gilt aber nur von der reinen wasserlosen Salpetersäure, wie sie nur in Salzverbindungen (nicht aber im abgesonderten Zustande) existirt; die concentrirte Salpetersäure, deren Gewicht 1,56 bei $+ 17,5^{\circ}$ C. oder $+ 14^{\circ}$ R. beträgt, enthält schon nach Davy *) 14 bis 15 Procent Wasser; nach Meißner **) enthält eine salpetrigsaure Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht (doppeltes Scheidewasser, welches ich zu diesen Versuchen verwendete) 35 Gewichtstheile Normalsäure von 1,56 Eigg. auf 65 Gewichtstheile Wasser; nach Davy enthält sie 33,01, und nach Dalton 25,04 Procent an der reinen sauren Masse.

Nehmen wir das vom Hn. Meißner durch den Versuch gefundene Resultat als das richtigere an, so enthält die angewandte Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in 100 Theilen

65 Gewichtstheile Wasser und

35	—	—	Normalsäure, welche schon
<u>100</u>			nach Davy und Berzelius ***)

*) Anfangsgründe des chemischen Theils der Naturwissenschaft. S. 237.

**) Handbuch der allgemeinen und technischen Chemie. Tabelle 16. S. 857.

***) Alphabetische Tafeln u. s. w. S. 54.

aus 1 Aequivalent, Mischungsgewicht, Wasser
 $\qquad\qquad\qquad = 112,435$ und

aus 1 Aeq. Mischungsgewicht,
 Salpetersäure $\qquad\qquad\qquad = 677,26$

 $\qquad\qquad\qquad 789,695$

zusammengesetzt ist, daher sind in 100 Theilen der angewandten Säure nur 30 Gewichtstheile reine Säure zugegen, wie die Proportion $789,695 : 677,26 = 35 : x = 30$ ergibt. Es erfordern aber 806,45 Zink 338,63 reiner Salpetersäure, um Zinkoxyd und oxydirtes Stickgas zu geben, sie werden daher von der angewandten verdünnten Säure erfordern ($30 : 100 = 338,63 : x =$) 1128,766 Gewichtstheile, das gebildete Zinkoxyd braucht aber 1354,52 Theile reiner Salpetersäure, um damit salpetersaures Zinkoxyd zu geben; von der angewandten Salpetersäure werden also hiezu erfordert ($30 : 100 = 1354,52 : x =$) 4515,066 Gewichtstheile, im Ganzen müssen daher auf 806,45 Gewichtstheile Zink von der Salpetersäure 1,2 Eigg. genommen werden ($1128,766 + 4515,066 =$) 5643,832 Gewichtstheile, daher auf 100 Zink 699,836 Säure, welche mit gleicher Gewichtsmenge Wasser verdünnt werden muß. Dafs ein Ueberschuß von Säure angewandt werden müsse, um die Operation zu begünstigen, versteht sich von selbst. Ich nahm auf 100 Zink 2000 verdünnter Säure, und die Entwicklung erfolgte ziemlich bald. Binnen einer Viertelstunde stieg das Thermometer auf $+ 37^{\circ}$ R., die aufgesammelte Luft entzündete einen glimmenden Körper

noch nicht, bewirkte aber ein lebhaftes Glühen desselben. Nach einer halben Stunde stand das Thermometer auf $+38^{\circ}$ R. und blieb während der weitem Entwicklung dabei stehen. Das entwickelte Gas entflammte glimmende Körper ohne Geräusch mit heller Flamme und zeigte in Volta's Oxyrometer über gekochtem Wasser geprüft 29 Raumtheile Oxygen in 100. Nach einer Stunde trat in das Gasgefäß keine Luft mehr über, obwohl in der Entbindungsflasche Entwicklung noch sichtbar war. Es wurde im Ganzen genommen auch nicht viel oxydirtes Stickgas gewonnen.

Nun nahm ich die Salpetersäure von 1,2 Eiegeng. ohne sie mit Wasser zu verdünnen; die Einwirkung erfolgte sehr rasch, die Gasentwicklung tumultarisch, die Temperatur stieg schnell, so daß ich nach kurzer Zeit das Entwicklungsgefäß mit der Hand ohne schmerzhaftes Empfindung nicht anfassen konnte, Thermometer hatte ich diesmal vorsätzlich nicht angewandt. Aber das entwickelte Gas war ein Gemenge, anfangs von viel oxydirtem Stickgas und wenig Salpetergas, aber bald darauf von sehr wenig oxydirtem Stickgas und viel Salpetergas. Hier war ich also wieder an der Grenze.

Nun versuchte ich mit andern Metallen auf dieselbe Weise wie mit Zink, oxydirtes Stickgas zu erhalten.

Eisen. 3 Theile Wasser auf 1 Theil Säure; keine Gasentwicklung.

2 — — — auf 1 Theil Säure; anfangs viel oxydirtes Stickgas mit wenig Salpeter-

gas, später viel Salpetergas und wenig oxydirtes Stickgas und endlich bloßes Salpetergas.

Blei. 1 Gewichtstheil Wasser auf 1 Gewichtstheil Säure; sehr langsame Entwicklung ohne Gasansammlung.

4 Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Salpetersäure anfangs mäßig, später bis zum Kochen erwärmt, wurde erhalten bloßes Salpetergas.

Antimon verhielt sich ganz wie Blei.

Zinn. Mit verdünnter Salpetersäure erfolgte keine entsprechende Entwicklung; um einige einigermassen kräftigere Einwirkung zu erlangen, mußte die Salpetersäure von 1,2 Eigeng. genommen werden, wo dann anfangs eine nicht bedeutende Gasentwicklung sich zeigte, aber nach einer halben Stunde etwas schneller wurde, durch mehrere Stunden anhielt und im Verhältniß des angewandten Zinns und der Salpetersäure eine unbeträchtliche Menge oxydirtes Stickgas lieferte.

Als das beste Verhältniß fand ich: 1 Gewichtstheil Zinn in Stückchen auf 16 Gewichtstheile Salpetersäure. Wesentlich nothwendig ist es auf irgend eine Weise dafür zu sorgen, daß die Temperatur der Flüssigkeit während der wechselseitigen Einwirkung nicht zu hoch steige, ich glaubte diesen Zweck am sichersten durch Anwendung einer größern Menge Salpetersäure zu erreichen, in welcher sich die frei werdende Wärme vertheilt. Bei dem angegebenen Verhältnisse zeigte das Thermometer, als die Entwicklung am schnellsten vor sich ging, in einem Ver-

suche nicht mehr als 26° R.; gewöhnlich stand das Thermometer bei 25° R. — In einem andern Versuche, — wo ich, als schon bei demselben Verhältnisse von Zinn und Salpetersäure eine Zeit lang oxydirtes Stickgas sich entwickelt hatte, um die Operation zu beschleunigen, noch mehr, beinahe das doppelte Verhältniss von Zinn zusetzte, — stieg die Temperatur bis auf $+35^{\circ}$ R.; aber jetzt kam Salpetergas zum Vorschein, das Quecksilber wurde stark angegriffen, mit einer weissen Kruste bedeckt, welche bei der Untersuchung als salpetersaures Mercurprotoxyd erkannt wurde.

Um die Reinheit des erhaltenen Stickstoffoxyduls zu prüfen, wurden mehrere Portionen im Volta'schen Oxymeter mit Hydrogen verbrannt, und da ich bei der frühern Untersuchung über gekochtem Wasser arbeitend ziemlich richtige Resultate erhielt, so wendete ich auch dießmal ganz dasselbe Verfahren an, und erhielt im Anfange der Entwicklung, in 100 Raumtheilen, 29 Raumtheile Oxygen

später $30\frac{1}{3}$

$31\frac{1}{6}$

$31\frac{2}{3}$

$31\frac{5}{6}$

32

$32\frac{1}{3}$

$32\frac{2}{3}$

Die Temperatur des Zimmers, des Merkurs und des Wassers war $+19^{\circ}$ R. oder $15,2^{\circ}$ R., Barometerstand 0,7455 Metr. M. oder $27'' 5,9'''$ Pari-

ser Fufs-Maafs, Temperatur des Merkurs im Barometer $9,1^{\circ}$ R.

Zu Ende war jedoch in einigen Versuchen auch etwas Salpetergas vorhanden, wie der Umstand bewies, dafs befeuchtetes blaues Lackmuspapier von dem über Mercur aufgefangenen Gas keine Farbenveränderung erlitt, aber etwas, obwohl sehr schwach geröthet wurde, als atmosphärische Luft hinzukam, und beim Oeffnen zwar keine röthlich gelben Dämpfe bemerkt werden konnten, aber der Geruch von salpetriger Säure wahrgenommen wurde; noch bestimmter erkannte ich die Gegenwart von Salpetergas durch einen Aufguß von Braunkohl, der, in Berührung mit dem erhaltenen Gas, seine Farbe nicht veränderte, aber sobald atmosphärische Luft hinzugebracht wurde, deutlich sich röthete, und den Gasraum verminderte; in drei andern Versuchen, in welchen die Temperatur 25° R. nicht überstieg, war auch die letzte Portion noch rein.

Nun war noch übrig die von Grouvelle *) vorgeschlagene Darstellungsart des oxydirten Stickgases zu prüfen; er sagt, vom Chromcarbonat handelnd, Folgendes:

„Ein Gemenge von Salpeter und Salmiak wirkt wie salpetersaures Ammoniak, denn es

*) Annal. d. Chim. et de phys. 17. 351 und Schweigger und Meinecke Journal 3. 237; und Trommsdorff's neues Journal der Pharmacie, Band 7. St. 1. S. 493.

„geschieht eine doppelte Zersetzung wegen der
 „Leichtigkeit, mit welcher das salpetersaure Am-
 „moniak sich in Gas verwandelt. Diese doppelte
 „Zersetzung findet jedesmal Statt, wenn man das
 „Nitrat eines solchen Metalls, welches mit Chlor
 „ein feuerbeständiges Chlorid bilden kann, mit
 „hydrochlorsaurem Ammoniak erhitzt.“

„Man kann daher, um das Azotprotoxyd zu
 „erhalten, statt des salpetersauren Ammoniaks *)
 „salpetersaures Kali und hydrochlorsaures Ammo-
 „niak in einem zur vollständigen Zersetzung
 „schicklichen Verhältnisse anwenden, welches
 „ungefähr 3 Salpeter auf 1 Salmiak seyn dürfte,
 „wo zwar ein Ueberschuß von Salpeter vorhan-
 „den ist, um die Sublimation des Salmiaks zu ver-
 „hindern.“

Dieses Verfahren wäre allerdings bequemer
 und wohlfeiler, als das bisher befolgte durch Er-
 hitzen des salpetersauren Ammoniaks, wenn es
 wirklich oxydirtes Stickgas lieferte. Allein Ber-
 zeliu s hat gesehen, daß, wenn das salpetersaure
 Ammoniak mit salzsäurehaltiger Salpetersäure
 bereitet wurde, also etwas Salmiak enthielt, an-
 fangs Chlor sich entwickelte, und nach Grou-
 velle soll aus Salpeter und Salmiak oxydirtes

*) Was Grouvelle eigentlich versteht, wenn er sagt,
 nitrate d'ammoniaque caustique, weiß ich nicht recht,
 indem es kein ätzendes salpetersaures Ammoniak giebt;
 wahrscheinlich will er den Geschmack dieser Verbin-
 dung bezeichnen, der jedoch nicht ätzend, sondern
 scharf, stechend bitter und unangenehm ist.

Stickgas erhalten werden. Das schien mir nicht recht mit einander vereinbar. Freilich könnte man sagen, es erfolge hier Umtausch der Bestandtheile und Bildung von salzsaurem Kali und salpetersaurem Ammoniak, welches letztere weiter in Wasser und oxydirtes Stickgas zersetzt wird. Ich beschloß, um hierüber ins Reine zu kommen, die Natur zu fragen, deren Antwort ich hier vorlege.

(Ich verfuhr nach der Vorschrift, nahm 3 Gewichtstheile Salpeter und 1 Theil Salmiak beide wohl getrocknet, liefs alles fein pulvern, und durch Reiben zusammenmengen, und in einer mit dem Gasleitungsrohr versehenen gläsernen Retorte mittelst einer Weingeistlampe erhitzen.

Obschon der Salpeter mit Salmiak sehr gut gemengt worden war, so sah ich doch bald nach dem begonnenen Erhitzen, dafs sich der Salmiak vom Salpeter losmachte und theils an dem obern Theile der Retorte, theils in der pneumatischen Röhre sich ansetzte. Das Quecksilber, welches als Sperrflüssigkeit diente, wurde stark angegriffen; in dem übergegangenen Gas verloschen brennende Körper, anstatt dafs glimmende sich hätten entzünden sollen; es roch heftig und widrig, reizte zum Husten, befeuchtetes und blaues Lackmuspapier wurde schwach geröthet; durch atmosphärische Luft entstanden röthlich gelbe Dämpfe, welche das Lackmuspapier sehr stark rötheten; es wurde zum Theil vom Wasser absorbirt. Die zu verschiedenen Perioden des Versuches übergehende Luft wurde in verschiedenen Gefäfsen gesammelt und später untersucht, um zu sehen, ob

nicht verschiedene Gasarten zum Vorschein kommen würden, auch die Erhitzung mit der Weingeistlampe so lange fortgesetzt, bis keine Gasentwicklung mehr wahrgenommen wurde, und die Retorte sich mit röthlich gelben Dämpfen anfüllte.

Die gläsernen Gefäße, in welchen beim Anfang des Versuches das Gas angesammelt wurde, überzogen sich mit einem weißlich grauen Körper, welcher auf glühende Kohlen gebracht, nicht verpuffte, im Wasser sich zum Theil auflöste, weder sauer, noch alkalisch reagierte, mit salpetersaurem Silber einen weißen, flockigen, käsigen, am Lichte violett werdenden, in Aetzammoniak leicht löslichen Niederschlag gab, und durch Aetzkali und Kalkwasser keine sichtbare Veränderung erlitt. Er wurde im Wasser gelöst, die filtrirte Flüssigkeit zum Trocknen abgedampft, der Rückstand mit Aetzkalk zusammengerieben, wobei sich Ammoniakgeruch entwickelte, welcher das durch Säuren geröthete Lackmuspapier blau, das Rosenpapier grün und das Curcumapapier roth färbte, und als ein in Salzsäure getauchter Glasstab genähert wurde, dichte weiße Dämpfe verbreitete. Der im Wasser lösliche Theil des grauen Ueberzuges war also hydrochlorinsaures Ammoniak.

Der auf dem Filter gebliebene weißliche Rückstand wurde so lange gewaschen, bis das Waschwasser salpetersaures Silber nicht mehr trübte, jetzt mit Kalkwasser übergossen, färbte er sich augenblicklich schwarz, die durchfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, verursachte

in den Silber - und Mercurprotoxydsalzen häufige weisse Niederschläge, der weifsliche im Wasser unlösliche Körper war mithin Mercurprotochlorid, Calomel; das Ganze also ein Gemenge aus sublimirtem Salmiak und gebildetem Calomel. Der später entstandene weifsliche Beschlag in den Gasgefässen verpuffte auf glühenden Kohlen schwach und gab mit destillirtem Wasser behandelt, eine wasserklare Flüssigkeit, welche weder sauer, noch alkalisch reagirte, und durch salpetersaures Silber nur sehr schwach getrübt wurde.

Aetzkali bewirkte einen gelblichen Niederschlag.

Kalkwasser bewirkte einen schwarzgrauen Niederschlag.

Chromsaures Kali bewirkte einen pomeranzenrothen Niederschlag.

Hydrothionsaures Ammoniak gab einen schwarzen Niederschlag.

Schwefelsäure in die weifs beschlagene Glocke gebracht entwickelte einen Geruch nach salpetriger Säure, allein rothe oder weisse Dämpfe wurden nicht bemerkt, als aber ein in Aetzammoniak getauchter Glasstab genähert wurde, entstanden weisse Dämpfe.

Der im Wasser lösliche Theil war also salpetersaures, vielleicht salpetrigsaures Mercurprotoxyd und etwas Mercurdeuteroxyd; der auf ein Filter gebliebene weisse Rückstand war Calomel.

Der im Halse der Retorte gefundene Sublimat gab auf glühende Kohlen dichte weisse Däm-

pfe, mit Aetzkali gerieben Ammoniakdämpfe, welche rothes Lackmuspapier blau färbten, und auf die übrigen gefärbten Papiere ebenfalls alkalisch reagirten; im Wasser gelöst, bewirkte er in Silber- und Mercurprotoxydsalzen weisse Niederschläge; er war also *hydrochlorsaures Ammoniak*.

Der am Boden der Retorte gebliebene Rückstand war geschmolzen, weifs; verpuffte auf glühende Kohlen gebracht lebhaft; mit Aetzkalk zusammengerieben entwickelte sich kein Ammoniakgeruch; mit Schwefelsäure übergossen entwickelten sich weisse Dämpfe, welche nach Salpeter- und Salzsäure rochen, ein darüber gehalten in Ammoniak getauchter Glasstab veranlafste die Bildung dichter weisser Dämpfe; in der wässrigen Lösung verursachte salpetersaures Silber häufige weisse Flocken, welche sich ganz wie Hornsilber verhielten.

Eine theilweise Zerlegung des Salpeters hat also allerdings hier Statt gefunden, denn in dem Rückstande fand ich keine Spur von Ammoniak, und doch war das Vorhandenseyn der Salzsäure augenscheinlich; sie mufste also an Kali gebunden gewesen seyn, es hatte sich daher *Kalinchlorid* gebildet.

Dieser Umstand mag Herrn Grouvelle zur Aufstellung seiner Meinung verleitet haben; dafs jedoch kein oxydirtes Stickgas in den Gasgefäfsen vorhanden war, folgt schon aus den früher angeführten Eigenschaften der erhaltenen Luft. Die zu verschiedenen Zeiten des Versuches aufgesam-

melte Luft zeigte im Wesentlichen dieselben Eigenschaften. In Volta's Oxymer über Wasser mit gleichen (100) Raumtheilen Hydrogen gemengt, bewirkte der elektrische Funke keine Verpuffung, welche auch nicht erfolgte, als 100 Raumtheile atmosphärische Luft, deren Oxygengehalt vorher genau bestimmt war, hinzugesetzt wurden, wohl aber erfolgte Raumverminderung; erst als nochmals 100 Raumtheile atmosphärische Luft hinzugefügt wurden, erfolgte die Verpuffung. Diese Versuche wurden noch einigemal wiederholt und abgeändert angestellt, als Resultat ging daraus hervor, daß die Gasart ein Gemenge aus *Chlor*, *Salpetergas* und *Azot* war.

Ich wiederholte diesen Versuch noch einmal über Quecksilber, und erhielt genau dieselben Resultate, welche bereits angeführt wurden, und zweimal, um das Quecksilber zu schonen, über warmen Wasser; die aufgefangene Luft entzündete auch hier glimmende Körper nicht nur nicht, sondern brachte lebhaft brennende zum Verlöchen, die Flamme wurde erst roth, verbreitete einen dicken Rauch und erlosch endlich mit einem grünen Lichte; der Geruch der Luft war heftig, sie reizte zum Husten, griff die Augen an, und verhielt sich in jeder Beziehung wie *Chlor*. Anfangs war die Gasentwicklung ziemlich tumultuarisch, später wurde sie etwas langsamer, dann hörte sie einige Minuten hindurch auf, die Retorte füllte sich mit röthlich gelben Dämpfen, die wieder durch das Wasser dringenden Luftblasen rochen nach salpetriger Säure, zum Beweise, daß

schon der Salpeter zersetzt wurde. Der Versuch wurde unterbrochen.

Von der Unmöglichkeit, nach Grouvelle's Vorschlag oxydirtes Stickgas zu erhalten, jetzt vollkommen überzeugt, und durch die erhaltenen Resultate von dem Vorgange der wechselseitigen Einwirkung der Salzsäure und der Salpetersäure zur Bildung von Chlor, Salpetergas, Azot und Kalinchloryd belehrt, ging ich weiter, um das Verhalten des salpetersauren Ammoniaks mit salzsauren Salzen auf trockenem Wege kennen zu lernen.

Gleiche Gewichtstheile geschmolzener salzsaurer Kalk, Calcinchlorid und wohlgetrocknetes compactes salpetersaures Ammoniak wurden in einer Glasretorte erhitzt und über Mercur die Luft aufgesammelt.

Zuerst entwich atmosphärische Luft aus dem Apparat, bald darauf erschien eine Gasart, welche das Quecksilber dergestalt angriff, daß an den Rändern des gläsernen Gefäßes ein dichter grauer Ueberzug sich bildete und es ganz undurchsichtig machte. Brennende Körper verloschen in der erhaltenen Gasart, sie besaß einen unangenehmen, Augen und Nase reizenden Geruch, wie Chlor.

Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse sich im Rothglühen befand. Als sich keine Luft mehr entwickelte, wurde der Apparat auseinander genommen; in der Entbindungsröhre fand man eine gelbliche Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften:

Blaues Lackmuspapier wurde stark und bleibend roth gefärbt; *salpetersaures Silber* verursachte einen häufigen weissen flockigen käseartigen Niederschlag, welcher im Aetzammoniak sich gänzlich auflöste und im Kurzen violett wurde. Aetzkali bewirkte keine sichtbare Veränderung, eben so wenig kleesaures Ammoniak.

Mit kohlensaurem Natron gesättigt und zum Krystallisiren hingestellt, bildeten sich Würfel und Rhomboëder, also salzsaures und salpetersaures Natron. Die Rhomboëder zerflossen nach einiger Zeit an der Luft. Die Flüssigkeit enthielt also Salzsäure und Salpetersäure.

Die aufgesammelte Luft, welche die Nacht hindurch über Mercur gestanden war, wurde weiter untersucht. Sie war farbenlos durchsichtig, wurde vom Wasser gar nicht verschluckt, röthete befeuchtetes blaues Lackmuspapier nicht, selbst dann nur sehr schwach und kaum bemerkbar, als atmosphärische Luft dazu gebracht wurde; brennende Körper verloschen darin zu wiederholtenmalen, später, als durch das öftere Oeffnen bei aufwärts gekehrter Mündung atmosphärische Luft eindrang, brannten sie darin fort, es mußte also eine Luft seyn, deren specifisches Gewicht von jenem der Atmosphäre nicht sonderlich verschieden ist.

100 Raumtheile in Volta's Oxyrometer mit 100 Raumtheilen Hydrogen gemengt, wurden durch elektrische Funken bei wiederholtem Durchschlagen nicht verpufft, hierauf gemessen waren

von 200 Raumtheilen 192 übrig geblieben, also 8 Raumtheile verschwunden, und somit $2\frac{2}{3}$ Oxygen, ein zweites Mal fand man $3\frac{2}{3}$ verschwundenes Oxygen.

Wahrscheinlich ist hier das Oxygen durch eine andere Luft so verdünnt, daß eine vollständige Verbindung desselben mit Hydrogen nicht möglich ist; ich setzte daher noch 100 Raumtheile atmosphärische Luft, deren Oxygengehalt vorher 21 Raumtheile gefunden wurde, hinzu, und jetzt bewirkte der elektrische Funke eine lebhafte Verpuffung.

Der Oxygengehalt wurde nun	$27\frac{2}{3}$
	$27\frac{1}{3}$
	$28\frac{1}{3}$
	$29\frac{1}{3}$

im Durchschnitt also	28,166 gefun-
den; davon 21 für die atmosphäri-	
sche Luft abgezogen	$\cdot \cdot \cdot 21,$

bleiben 7,166 Raumtheile als *Oxygengehalt* in 100 Raumtheilen der untersuchten Luft, die übrigen 192,8 waren Azot.

Der graue Körper, welcher an den innern Wänden der Glasglocken sich vorfand, war *Calomel*, *Mercurprotochlorid*; denn als er mit destillirtem Wasser gerieben wurde, so trennte sich das mechanisch anhängende metallische Quecksilber, und im Wasser blieb ein feines, zartes, weißes Pulver schwebend.

Um diesen fein zertheilten Körper von der Flüssigkeit zu trennen, sammelte ich ihn auf ein Filter. Die *durchfiltrirte Flüssigkeit* gab mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der sich im Aetzammoniak wieder auflöste und am Lichte violett wurde, also *Hornsilber* war; *Aetzkali* bewirkte darin keine sichtbare Veränderung, eben so wenig Kalkwasser, die Salzsäure war hier also nicht an Mercurdeuteroxyd gebunden, es hatte sich hier keine Spur von Mercurius sublimatus corrosivus gebildet.

Das *weisse* auf dem Filter gesammelte *Pulver* mit *Kalkwasser* übergossen wurde schwarz, die durchfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt gab mit *salpetersaurem Silber* und *salpetersaurem Mercurprotoxyd* *weisse Niederschläge*, das Ganze war mithin salzsaures Mercuroxydul, Mercurprotochlorid, Calomel.

Am Boden der Retorte blieb ein starrer, an der Luft sehr bald zerfliessender Körper, welcher auf glühenden Kohlen nicht im geringsten verpuffte, rothes Lackmuspapier blau, Rosenpapier grün, Curcumapapier roth und Fernambukpapier blau färbte, also alkalisch reagirte, mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Mercurprotoxyd *weisse Niederschläge* gab. Ich war anfangs geneigt, diesen Körper für basischen salzsauren Kalk zu halten, überzeugte mich aber bald, daß die alkalische Reaction von vorhandenem ätzenden Kalke herrühre, welcher unter diesen Umständen seine Salzsäure verlor und daher ätzend wurde. Daß dem so sey, beweist der Umstand,

dafs der angewandte geglühte salzsaure Kalk (Calcinchlorid) vorher gar nicht alkalisch reagirte, und der im Wasser aufgelöste Rückstand in der Atmosphäre sich bald mit einer weissen Haut bedeckte, welche von der Flüssigkeit getrennt mit Salzsäure aufbrauste, also kohlensaurer Kalk war.

In dem Retortenhalse hatte sich ein schönes weisses Sublimat angelegt, welches der Geschmack schon als Salmiak erkannte, und die chemische Untersuchung bestätigte, denn Salzsäure wurde durch die bekannten Reagentien als Bestandtheil nachgewiesen, eben so Ammoniak, welches als das Sublimat mit Kalk gerieben wurde, sich durch den bekannten ausgezeichneten Geruch, durch

Blaufärben des rothen Lackmuspapiers
 Grün - - - - Rosenpapiers,
 Roth - - - - Curcumapapiers,
 Blau - - - - Fernambukpapiers und durch
 Verbreitung dichter weisser Dämpfe, als ein in Salzsäure getauchter Glasstab genähert wurde, hinlänglich zu erkennen gab.

Aus den erhaltenen Resultaten folgt, dafs unter diesen Umständen das salpetersaure Ammoniak zwar gänzlich zersetzt wurde, aber keine Spur von oxydirtem Stickgas lieferte.

In der Retorte mußte Folgendes geschehen seyn:

Schon während des Abreibens und Einfüllens des Gemenges in die Retorte wurde es feucht, wodurch ein Theil des Calcinchlorids in salzsaurer Salz verwandelt wurde; bei Einwirkung höhe-

rer Temperatur erfolgte wechselseitiger Austausch der Bestandtheile. Die Salzsäure verband sich mit Ammoniak aus dem salpetersauren Ammoniak zu Salmiak, die Salpetersäure mit dem Kalk zu salpetersaurem Kalk, welcher aber später bei höherer Temperatur wieder zersetzt wurde, und als ätzender Kalk in der Retorte blieb; der übrige grössere Theil des Calcinchlorids wirkte theils auf das Ammoniak, theils auf die Salpetersäure zersetzend, und umgekehrt, wodurch Chlor und Azot frei wurden und ein Theil blieb unverändert als Calcinchlorid zurück. Ein grosser Theil des Chlors verband sich mit Mercur zu Mercurprotochlorid.

Ich ging noch weiter, nahm gleiche Gewichtstheile getrocknetes *salpetersaures Ammoniak* und *salzsaures Kali*, verfuhr wie vorher und erhitzte die Retorte so lange, bis sie sich mit röthlich gelben Dämpfen füllte, glühte, und lange keine Gasblasen mehr in das Gasgefäß übertraten. Die Resultate waren folgende:

Gasarten. Das Quecksilber war stark angegriffen wie vorher; Chlor und Azot erhalten, wie vorher mit salzsaurem Kalk; die Gasart verhielt sich im Volta'schen Oxymeter ganz so, wie vorher angeführt wurde.

In den Gasgefäßen war wieder ein grauer Ueberzug. Man wusch ihn mit destillirtem Wasser ab. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch *salpetersaures Silber* nicht sichtbar verändert; durch Aetzkali und Aetzammoniak weifs gefällt; hydrothionsaures Ammoniak bewirkte einen schwarzen chrom-

saures Kali einen zeisiggrünen Niederschlag; der durch Aetzkali bewirkte Niederschlag löste sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auf, wohl aber in Salpetersäure, und wurde jetzt daraus durch kohlensaures Kali und schwefelsaures Natron weifs gefällt. Das Wasser hatte also ein Bleisalz aufgelöst, und zwar konnte das Bleioxyd nur an Salpetersäure gebunden seyn und mußte aus dem Quecksilber herrühren. Das übrige weifslliche Pulver war Calomel.

Im Retortenhalse befand sich *sublimirtes* schön weisses *hydrochlorinsaures Ammoniak*, und am *Boden* der Retorte ein weisser geschmolzener blasiger Körper, der auf glühende Kohlen gestreut, lebhaft verpuffte, mit Kupferspänen gemengt und mit Schwefelsäure übergossen, anfangs einen Geruch nach Chlor, richtiger nach Königswasser, später nach salpetriger Säure verbreitete und eine *grüne* Flüssigkeit gab; mit Aetzkali gerieben entwickelte sich nicht die geringste Spur von Ammoniak. Im Wasser gelöst fällte er das salpetersaure Silber und Mercurprotoxyd weifs, ersterer Niederschlag wurde am Lichte violett, löste sich im Ammoniak auf, letzterer wurde darin schwarz. Der Rückstand war daher *Salpeter* und *Digestivsalz*.

Hier ist also gerade das Gegentheil von demjenigen geschehen, was nach Hn. Grouvelle mit Salmiak und Salpeter geschehen soll, wo salzsaures Kali, Kalinchlorid, in der Retorte zurückbleiben soll. Ich brachte Kalinchlorid schon fertig gebildet in die Retorte mit salpetersaurem Am-

moniak, erhielt keine Spur von oxydirtem Stickgas, und in der Retorte bildete sich hydrochlorsaures Ammoniak und salpetersaures Kali, und etwas Kalinchlorid blieb unzersetzt.

Ich habe durch vorstehende Versuche die Ueberzeugung erhalten, daß beim starken Erhitzen eines Gemenges aus Salmiak und Salpeter wohl etwas Kalinchlorid gebildet werde, daß aber nach dem Vorschlag des Hn. Grouvelle dabei durchaus kein oxydirtes Stickgas erhalten werden könne, daß im Gegentheil aus salpetersaurem Ammoniak und salzsaurem Kali sich salzsaures Ammoniak und Salpeter bilden. Dieser Vorgang liefs sich wohl schon a priori schliessen; denn es ist ja ein allgemein anerkannter von der Erfahrung abgeleiteter Grundsatz der chemischen Anziehungslehre, welcher folgendermaassen lautet: *Erhitzt man zwei Salze zusammen, die von solcher Beschaffenheit sind, daß durch wechselseitigen Umtausch ihrer Bestandtheile zwei neue Salze gebildet werden können, von denen das eine feuerbeständig, das andere flüchtig ist, so findet eine solche Zersetzung und Bildung dieser Salze Statt.* Hierauf beruht die Darstellung des kohlensauren Ammoniaks aus Salmiak und kohlensaurem Kalk. In diesem gewählten Beispiele ist eines der vorhandenen Salze, das hydrochlorsaure Ammoniak, flüchtig und der kohlensaure Kalk gewissermaassen feuerbeständig; aber bei dem Umtausch der Bestandtheile bildet sich der feuerbeständige salzsaure Kalk, Chlorcalcin, Calcinchlorid und das flüchtige kohlensaure Ammoniak,

und zwar ist das kohlenaure Ammoniak noch viel flüchtiger als das salzsaure Ammoniak, weil ersteres schon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft verdampft, was der Salmiak nicht thut, und zu seiner Verflüchtigung immer eine erhöhte Temperatur erfordert.

Man könnte daher auch wohl den Satz aufstellen: *Erhitzt man zwei Salze zusammen, wovon das eine flüchtig und das andere feuerbeständig ist, und kann durch das Umtauschen ihrer Bestandtheile ein noch flüchtigeres Salz, als das bereits vorhandene, und eine feuerbeständige Verbindung gebildet werden, so wird eine solche Zersetzung und Bildung dieser zwei neuen Körper Statt finden.* Das vorher angeführte Beispiel von der Bildung des kohlenauren Ammoniaks spricht sehr dafür; eben so die Bildung des salzsauren Ammoniaks und des salpetersauren Kali aus dem salzsauren Kali und salpetersauren Ammoniak.

Nun sublimirt sich aber das salpetersaure Ammoniak nach Davy bei dem durch das Mercur als Sperrflüssigkeit vermehrten Drucke erst bei einer Temperatur zwischen 270° und 300° F. langsam, und nach meinen Versuchen unter denselben Umständen geht es in den flüssigen Zustand über, beharrt darin, kann bis zum Aufwallen erhitzt werden, ohne sich viel zu verflüchtigen und ohne sich zu zersetzen, während das salzsaure Ammoniak ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung zu erleiden, sich bei einer viel niedrigeren Temperatur schon verflüchtigt. Schon aus diesem Verhalten in Vergleichung mit dem oben

angeführten Erfahrungssatze liefs sich schliessen, dass Grouvelle's Methode nicht oxydirtes Stickgas geben könne.

Um die Temperatur, bei welcher der Salmiak verdampft, genauer zu bestimmen, nahm ich eine Tubulatretorte, setzte sie in ein Sandbad und legte eine Vorlage daran. In die Retorte brachte ich durch Umkrystallisiren gereinigten und scharf getrockneten Salmiak, in den Tubus der Retorte befestigte ich ein Quecksilberthermometer, dessen Kugel mit dem Salmiak eingehüllt war, und nahe bis an den Boden reichte. Die Vorlage wurde mit nassen kalten Tüchern umlegt, und die Retorte mit einer Weingeistlampe allmählig erwärmt.

Der Salmiak schmolz nicht sichtbar, in dem Halse der Retorte zeigte sich einiger nasser Hauch und später ein leichter Thau; bei 90° C. erschienen in der Retorte weisse Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte verdichteten, ohne bis in die Vorlage vorzudringen. Bei der Auseinandernahme des Apparats bemerkte man einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem Geruche des brennenden Torfs viele Aehnlichkeit hatte. War der umkrystallisirte, schön weisse, in federartigen Krystallen angeschossene Salmiak nicht rein? Ist dieser Geruch den Salmiakdämpfen fremdartig oder eigenthümlich? Darüber ein andermal.

Die Erhitzung wurde nochmals vorgenommen und jetzt bemerkte man schon bei $+56^{\circ}$ C. in der Retorte dichte weisse Dämpfe; daraus geht

hervor, daß Salmiak sehr leicht zu verflüchtigen sey. Bei der Herausnahme fand man den Salmiak zu einem Klumpen leicht zusammengebacken und um die Thermometerkugel eine Kruste bildend.

Um jedoch eine zuverlässige Vergleichung über den Temperaturgrad, bei welchem das hydrochlorsaure und salpetersaure Ammoniak sich verflüchtigt, zu erhalten, versetzte ich den Salmiak unter dieselben Umstände, wie früher das salpetersaure Ammoniak, ich brachte ihn nämlich in eine Retorte, deren Entbindungsrohr unter die Brücke des hydrargyro - pneumatischen Apparats mit gleichem Quecksilberstande reichte.

Bei 40° R. oder 50° C. waren schon Dämpfe in der Retorte sichthar, bei 46° R. oder $57,5^{\circ}$ C. bemerkte man am Gewölbe der Retorte schon einen weißen Anflug, welcher bei steigender Temperatur immer sichtbarer und dicker wurde.

Im offenen Gefäße fing das hydrochlorsaure Ammoniak schon bei 20° R. an, einige weiße Dämpfe zu verbreiten, bei 40° R. war die Verdampfung sehr heftig und noch heftiger, als das Thermometer $60,70$ und 80° R. zeigte.

Aus dem Angeführten geht nun offenbar hervor, daß das hydrochlorsaure Ammoniak bei übrigen gleichem Drucke bei einem viel niedrigeren Wärmegrade sich verflüchtige, als das salpetersaure Ammoniak, und zwar um so leichter flüchtig werde, je geringeren Druck die Dämpfe zu überwinden haben.

F o l g e r u n g e n :

1) Das salpetersaure Ammoniak geht ohne Zersetzung zu erleiden in den flüssigen Zustand über, beharrt darin und kann sogar bis zum Aufwallen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, wenn ein etwas größerer Druck als jener der Atmosphäre angewandt wird.

2) Das salpetersaure Ammoniak wird bei einer Temperatur von 190° R. bis 200° R., wenn Mercur als Sperrmittel dient, in oxydirtes Stickgas und Wasser zerlegt.

3) 100 Raumtheile ausgekochtes Wasser nehmen nach diesen Versuchen bei längerem Stehen und öfters wiederholtem Schütteln nach 48 Stunden 70,83, also nahe 71, Raumtheile oxydirtes Stickgas auf.

4) Das vom Wasser nicht aufgenommene Gas hatte 30 Procent Oxygeengehalt.

5) Salpetersäure von 1,2 Eigengewicht mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, entwickelt mit *Zink* ziemlich reines oxydirtes Stickgas in kurzer Zeit, wobei sich die Temperatur bis auf 38° R. oder $47,5^{\circ}$ C. erhebt. Das beste Verhältniß dürfte folgendes seyn: 100 Gewichtstheile Zink auf 2000 Gewichtstheile verdünnter Salpetersäure.

6) Mehr verdünnte Salpetersäure wirkt zu langsam; concentrirtere zu heftig, und giebt nicht oxydirtes Stickgas, sondern Salpetergas.

7) 1 Gewichtstheil Salpetersäure von 1,2 Eigg. mit 3 Gewichtstheilen Wasser verdünnt,

wirkt auf Eisen nur sehr unbedeutend; 1 Gewichtstheil Säure mit 2 Gewichtstheilen Wasser entwickelt mit eisernen Nägeln anfangs viel oxydirtes Stickgas und wenig Salpetergas, später viel Salpetergas und wenig oxydirtes Stickgas, und endlich bloßes Salpetergas.

8) *Blei* und *Antimon* geben niemals oxydirtes Stickgas, die Säure mag concentrirt bei gewöhnlicher oder verdünnt bei erhöhter Temperatur auf sie einwirken, im letztern Falle wohl Salpetergas.

9) *Zinn* dürfte wohl das brauchbarste Metall seyn, um oxydirtes Stickgas auf nassem Wege zu entwickeln; als das beste Verhältniß fand ich 16 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf 1 Gewichtstheil Zinn in Stückchen. Das später gehaltene oxydirte Stickgas fand ich beinahe so rein, wie das aus salpetersaurem Ammoniak dargestellte, nämlich in 100 Raumtheilen 32,666 Raumtheile Oxygen. Jedoch liefert diese Methode im Verhältniß der anzuwendenden Salpetersäure *wenig* oxydirtes Stickgas, welches noch überdies nicht jedesmal rein ist und zuweilen Salpetergas enthält.

10) *Grouvelle's* Vorschlag, oxydirtes Stickgas aus Salpeter und Salmiak zu bereiten, ist durchaus verwerflich, man erhält wohl *Chlor*, *Salpetergas* und *Azot*, aber *keine Spur* von oxydирtem Stickgas; dabei wird das Mercur sehr stark angegriffen, und jedesmal Mercurprotochlorid nach Umständen auch wenig Mercurdeuterochlorid und salpetersaures Mercurprotoxyd gebildet.

In der Retorte bleibt salpetersaures Kali und Kalinchlorid zurück.

11) Calcinchlorid, geschmolzener salzsaurer Kalk, und salpetersaures Ammoniak zu gleichen Theilen (Gewichtstheilen) erhitzt, gaben Chlor und Azot, in der Retorte blieben Kalinchlorid und Aetzkalk und im Retortenhalse fand sich gebildeter Salmiak.

12) Kalinchlorid, krystallisirtes salzsaures Kali und salpetersaures Ammoniak stark erhitzt, entwickelten Chlor und Azot. In den Gasgefäßen fand sich in einem Versuche gebildetes salpetersaures Bleioxyd (das Blei aus dem Mercur) und Calomel, im Halse und am Gewölbe der Retorte gebildetes *hydrochlorsaures Ammoniak* und am Boden der Retorte gebildetes *salpetersaures Kali*.

Beobachtungen über das Entglühen des
Platinpulvers im Hydrogenstrome unter
Mitwirkung der atmosphärischen Luft,

v o m

Professor Pleischl

in Prag.

Die Entdeckung des Herrn Prof. Döbereiner, daß Platin, durch Ausglühen des Platinsalmiaks erhalten, vom Hydrogenstrom in einer Entfernung vom 1 — 2 Zoll getroffen, entglüht, fand ich vollkommen bestätigt, jedoch mißlang mir der Versuch auch einige Male. Ich bemühte mich, die Ursachen des Mißlingens kennen zu lernen, und glaube sie im Folgenden gefunden zu haben:

Ich beobachtete, daß Platinstaub, der kurz vorher durch Hydrogen ins Glühen versetzt worden war, später jedesmal schnell entglühte, wenn der Hydrogenstrom auf ihn wirkte, ja ich möchte sagen, daß dann das Entglühen in dem ersten Augenblick des Zusammentreffens erfolgte. Ferner habe ich gefunden, daß Platinpulver, das gestern im Hydrogenstrom schnell entglühte, heute nicht glühend wurde, ich mochte die Einwirkung auch noch so lange fortdauern lassen, aber dann

schnell in den glühenden Zustand versetzt wurde, wenn ich die Temperatur desselben vorher entweder am Feuer, oder durch Händewärme erhöhte; vorzüglich erfolgte das Entglühen an solchen Tagen nicht, an welchen die Atmosphäre kalt und feucht war. Ich glaubte daher, daß es zum Gelingen des Versuches nothwendig sey, daß das Platinpulver eine gewisse Temperatur, oder einen gewissen Grad von Trockenheit, oder vielleicht beides zugleich habe. Um hierüber Gewißheit zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an.

Ich nahm Platinpulver, das Tags vorher im Hydrogenstrome geglüht hatte, tauchte es in einem Kelchgläschen in Wasser von 8° R. Temperatur, ließ es so lange darin, bis es die Temperatur des Wassers angenommen hatte, und ließ jetzt den Hydrogenstrom einwirken; es erfolgte kein Entglühen. Nun erhöhte ich die Temperatur des Wassers bis auf 11° R.; kein Entglühen

14,5 desgl. desgl.

16,5 desgl. desgl.

18,5 desgl. desgl.

21 desgl. desgl.

erst bei 25° R. erfolgte schnell das Entglühen des Platins.

Nun glaubte ich einen Anhaltungspunct gefunden zu haben, holte eine andere Portion Platinstaubes, dessen Temperatur 14° R. war, ließ den Hydrogenstrom auf ihn einwirken, und siehe da, das Platin glühte heftig, zum Beweise, daß das Entglühen nicht bloß von der Temperatur,

sondern auch noch von andern Umständen mit abhängen.

Da einige Stückchen des zu den Versuchen verwandten Platinpulvers bei dem ersten Versuche des Entglühens noch Dämpfe entwickelten und noch hie und da einige gelbe Stäubchen sichtbar waren, so liefs ich es nochmals gut durchglühen, um ganz reines Platinpulver zu haben, und glaubte, dafs jetzt die Versuche jedesmal den gewünschten Erfolg haben würden; ich nahm vom ausgeglühten Platin, so lange es noch heifs war, eine Portion, und liefs den Hydrogenstrom darauf einwirken; allein wie erstaunte ich, als das Entglühen des Platins nicht erfolgte. Ich hatte nach den früheren Versuchen Ursache zu glauben, dafs hier alle Umstände zur Begünstigung des Entglühens gegeben wären: erhöhte Temperatur und Trockenheit nämlich, und das Entglühen des Platins erfolgte nicht; es mufs also noch andere Bedingungen geben, von denen der Erfolg abhängt. Ich nahm nun den Tiegel, sobald ich ihn nur mit bedeckter Hand fassen konnte, ohne den Handschuh zu verbrennen, und setzte die ganze Masse des ausgeglühten Platins der Einwirkung des Hydrogenstroms aus, und sah, dafs in der Mitte nur einige Punkte und an den Seiten nur eine ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Strecke ins Glühen gerieth, alles übrige blieb grau und matt. Ich bemerkte diese Stellen, liefs den Tiegel kalt werden, und setzte ihn der Einwirkung des Hydrogenstromes aus, und sah das Entglühen der bezeichneten Stellen auch jetzt wieder erfolgen. Ja ich habe gefun-

den, daß das ausgeglühte Platin auch in der Tiefe des Tiegels dasselbe Verhalten zeigte, wie an der Oberfläche, nämlich das Platin von denjenigen Stellen, welche an der Oberfläche durch den Hydrogenstrom ins Glühen geriethen, entglühte ebenfalls darin, auch wenn es aus der Tiefe genommen wurde; während Platin an den nicht glühenden Stellen der Oberfläche auch aus der Tiefe geholt nicht glühte. Die Menge des ausgeglühten Platins betrug ungefähr 12 Unzen, war vorher schon einmal nach der Fällung ausgeglüht worden, und hatte als Platinsalmiak eine ziemlich schöne citrongelbe Farbe.

Ich glaubte nun in der feinen Zertheilung und Porosität des Platinpulvers den Grund suchen zu müssen, und dachte, daß vielleicht bei dem heftigen Ausglühen das Platin zusammensinterte, daher zu den Versuchen untauglich wurde, und nur an einigen Stellen diese Zusammensinterung nicht erfolgt sey, an jenen nämlich, welche durch das Hydrogen ins Glühen versetzt wurden. Freilich muß man bei dieser Voraussetzung annehmen, daß in demselben Ofen, ja in demselben Tiegel, ein verschiedener Grad der Temperatur Statt gefunden habe. Indessen läßt sich eine solche Verschiedenheit der Temperatur geradezu nicht hinwegläugnen, wenn man bedenkt, daß das Platin unter den Metallen ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, die Wärme daher den nächstliegenden Theilen verhältnißmäfsig langsam mittheilt, und endlich, wenn man erwägt, daß in einem und dem-

selben Ofen an verschiedenen Stellen der Luftzug ungleich seyn kann und ungleich ist, daher auch das Brennen nicht in allen Theilen des Ofens gleich lebhaft vor sich geht, woraus eine Verschiedenheit der Temperatur erklärlich wird. Ich bedaure, beim Ausglühen die Stellung des hessischen Tiegels nicht beachtet zu haben, vielleicht würde sich daraus etwas folgern lassen. — Ich suchte nun mit dem Vergrößerungsglase einen Unterschied zu finden, aber vergebens.

Die Resultate einiger früher schon angestellten Versuche bestärken mich in der Meinung vom Werthe der feinen Zertheilung und Porosität. Ich habe nämlich einige Male gesehen, daß Platinpulver in dem lockeren Zustande, wie es beim schwachen Ausglühen des Platinsalmiaks erhalten wurde, dem Hydrogenstrome ausgesetzt, entglühte, drückte ich es aber stark zusammen, so bewirkte das Hydrogen kein Entglühen mehr; jedoch muß ich der Wahrheit gemäß noch bemerken, daß einige Mal das zusammengedrückte Platinpulver auch entglühte, besonders wenn es vorher etwas erwärmt worden war.

Diese Idee der feinen Zertheilung und der Porosität des Platinpulvers als Hauptbedingung verleitete mich zu einigen andern Versuchen, die ich später erzählen will, aber zugleich zu einem Versuche, der für diese Meinung sehr zu sprechen scheint.

Ich tränkte feines Filtrirpapier mit flüssigem salzsauren Platin, oder mit flüssigem Platinchlorid, sehr stark, trocknete es, befeuchtete es

wieder, und so dreimal; nun verbrannte ich das getrocknete Papier, und erhielt das Platin in einem möglichst fein zertheilten Zustande, und doch ein zusammenhängendes Ganze bildend. Das Platin in diesem Zustande entglüht jedesmal, und im strengsten Sinne des Wortes augenblicklich, wie es vom Hydrogenstrome getroffen wird, so heftig, daß es denselben mit Knall entzündet.

Ich erkältete es bis zu 8° R., aber das Entglühen desselben mit Knall erfolgte augenblicklich, als der Hydrogenstrom es berührte; ich hauchte es so an, daß die innern Wände des Kelchgläschens ganz mit feinem Thau überzogen waren, daher das Platinpapier (man erlaube mir das Wort) gewiß feucht seyn mußte, aber das Entglühen erfolgte auch in diesem *feuchten* Zustande sehr schnell, obwohl nicht so augenblicklich wie im trockenen.

Endlich spricht noch eine Erfahrung für die feine Zertheilung.

Ich habe bemerkt, daß der Platindraht des Glühlämpchens nach längerer Zeit angegriffen und so zerfressen werde, daß er ganz zu Staub zerfällt. Haben Andere dasselbe beobachtet? Kommt dieses Verhalten dem reinem Platin zu? oder liegt die Ursache darin, daß das Platin nicht rein ist? Ich glaube, letzteres mag wohl die Ursache seyn, weil ich auch an einem von Paris bezogenen Platintiegel die traurige Erfahrung machte, daß das Platin in demselben *nicht rein* war.

Ein solches zerfressenes Gewinde von Platindraht, an welchem der untere Theil, der beim

Glühlämpchen nicht glühte, sondern nur als Fußdiente, noch unangegriffen und metallisch glänzend ist, der obere (als eigentliches Glühlämpchen dienende) Theil aber matt, schwarzgrau und voller Flocken ist, und mit dem Vergrößerungsglase betrachtet, ein Gewebe und eine Verflechtung der feinsten und zartesten Fäden zeigt — beide Theile hängen aber noch zusammen — ein solches Gewinde wurde dem Hydrogenstrom ausgesetzt, entglühte aber nur dann, wenn es vorher *mäßig* erwärmt worden war. — Dafs *glühender* Platindraht im Hydrogen fortglüht, selbst bei zehnfacher Verdünnung noch fortglüht, hat Davy *) schon beobachtet.

Um die Temperatur, bei welcher mein zerfressener Platindraht durch das Hydrogen ins Glühen versetzt wurde, kennen zu lernen, legte ich ihn in ein gewöhnliches Liqueurgläschen, stellte dieses ins Wasser so, dafs der Rand des Gläschens einige Linien über den Wasserspiegel hervorragte, und erwärmte das Wasser allmählig. Als das Thermometer 20° R. zeigte, nahm ich das Gläschen heraus, trocknete es schnell ab, um die Erkältung durch Verdampfen des Wassers an der Oberfläche des Glases zu vermeiden, und liefs nun den Hydrogenstrom unter den von Döbereiner angegebenen Bedingungen darauf einwirken. Der Platindraht kam nicht ins Glühen. Der

*) Schweigger's Journ. B. 20. S. 137. und an andern Stellen in der Abhandlung über die Flamme. — Gilbert's Annal. der Phys. B. 56. S. 153. u. a. a. Stellen. Annal. d. Chim. et d. Phys. Tom. 4. p. 26 etc.

Platindraht wurde sammt dem Wasser auf 30° R. erwärmt, und wieder dem Hydrogenstrome ausgesetzt, aber auch dießmal erfolgte kein Entglühen. Als das Wasser und somit auch der Platindraht 40° R. warm waren, erfolgte das Entglühen des Drahtes schnell, als er vom Hydrogenstrome getroffen wurde. Die Temperatur, bei welcher mein zerfressener Platindraht glühend wird, liegt also zwischen 30 und 40° R.

Nur muß ich hier noch bemerken, daß das Glühendwerden des Platindrahts sich nur auf den zerfressenen Theil beschränkte, und sich auf den unangegriffenen Theil nicht verbreitete, auch dann nicht, wenn der Hydrogenstrom — als der zerfressene Theil schon einige Zeit glühte — auf diesen unangegriffenen Theil geleitet wurde, ja selbst dann nicht, wenn unter denselben Umständen der zerfressene Theil nach unten und der metallisch-glänzende nach oben gerichtet und gelegt war, wo doch, so sollte man glauben, der obere Theil durch die nach aufwärts strömende Wärme des untern glühenden Theiles in den glühenden Zustand versetzt werden sollte.

Eigens hierüber angestellte Versuche, mit sehr feinem und etwas stärkerem Platindraht, belehrten mich jedoch, daß unter diesen Umständen auch der Platindraht, selbst wenn er vorher über der Weingeistlampe glühend gemacht wurde, mit dem Hydrogenstrome in Berührung wohl eine kurze Zeit fortglüht, aber immer schwächer, bis er endlich und zwar bald gänzlich zu glühen aufhört.

Noch erlaube ich mir die Bemerkung, daß Haarröhrchen, mit welchen Döbereiner experimentirte, nicht im strengsten Sinne des Wortes zu verstehn seyen, und eigentlich nur ein sehr engmündiges Rohr gemeint seyn müsse; denn als ich das Haarröhrchen im strengsten Sinne des Wortes zum Versuche anwendete, so sah ich kein Entglühen erfolgen. — Auch hat mich die Erfahrung gelehrt, daß man das Hydrogen mit einiger Gewalt auf das Platinpulver strömen lassen müsse.

Ueber die Anwendung des Platinpulvers als oxymetrisches Mittel habe ich auch einige Versuche angestellt, von denen die Resultate hier folgen.

Ich machte ein Gemenge, bestehend aus

85,05 Raumtheilen Hydrogen

53,32 - - - Azot und

4,2 - - - Oxygen

142,37

In 100 Raumtheilen waren also 2,9459 Raumtheile Oxygen, welches durch das Platinpulver noch genau angezeigt wurde, jedoch waren 24 Stunden erforderlich, um die Wasserbildung gänzlich zu vollenden. Ein Procent Oxygen wurde nicht mehr angezeigt.

Bei Wiederholung dieser Versuche mit atmosphärischer Luft habe ich bemerkt, daß die Wasserbildung viel rascher eintritt, wenn man zuerst das Hydrogen, dann das Platinpulver zu-

sammenbringt und dann erst nach einigen Minuten das Oxygen oder die atmosphärische Luft hinzufügt, als wenn man umgekehrt verfährt, und zuerst atmosphärische Luft, dann Platinpulver, und zuletzt Hydrogen zusammenbringt.

Ich kehrte nun die Versuche um, und suchte die geringste Menge Hydrogen kennen zu lernen, welche durch das Platinpulver noch angegeben wird, ich nahm 104 Raumtheile atmosphärischer Luft, brachte das Platinpulver dazu, und fügte jetzt 2 Raumtheile Hydrogen bei; als nach 6 Stunden noch nicht die geringste Einwirkung erfolgte, setzte ich wieder 2 Raumtheile Hydrogen hinzu, und so fuhr ich fort, bis ich auf 42 Raumtheile Hydrogen kam, worauf erst einige Raumverminderung beobachtet wurde, so daß sie nach 16 Stunden nur 4 Raumtheile betrug. Dieses Verhalten befremdete mich nicht wenig, ich brachte jetzt ein Stückchen Platinpulver, welches wenige Minuten vorher durch den Hydrogenstrom entglühte, hinzu, und siehe da, jetzt erfolgte die Einwirkung gleich und rasch, war nach einer halben Stunde beendet, und gab genau den Oxygengehalt zu 21 Procent an, indem von den 149 Cubik-Centimetern 86 übrig blieben, also 63 verschwanden.

Jetzt brachte ich 6 Raumtheile Hydrogen, dann das Platinpulver, ohne es vorher erwärmt zu haben, und zuletzt 101 Raumtheile atmosphärische Luft allmählig zusammen. Anfangs als noch wenig atmosphärische Luft vorhanden war, erfolgte Einwirkung und Raumverminderung, spä-

ter aber nicht mehr, denn nach 30 Stunden betrug die Raumverminderung nur 4 Raumtheile.

Hierauf brachte ich 6,2 Hydrogen mit vorher frisch glühendem *) Platinpulver in Berührung, und liefs jetzt auf einmal 101 CC. atmosphärische Luft Zutreten. Nach 4 Stunden waren noch übrig 100 CC. (Temperatur 18° R., früher nur 14° R.), welche corrigirt 101,4158 CC. ausmachen (?), wonach das verschwundene Hydrogen nur 3,856 CC. beträgt.

Wieder so verfahren, 6,5 Hydrogen mit vorher bloß erwärmtem Platin zusammengebracht, und dann schnell 105 atmosphärische Luft hinzugefügt. Es erfolgte alsogleich Raumverminderung. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden, während welcher das Gasgefäß einige Male gerüttelt wurde, um die Berührungspunkte zu vervielfältigen, waren nunmehr übrig 101,5 CC.; verzehrt wurden also 10 CC.; welches als $\frac{2}{3}$ Hydrogen genommen 6,6 CC. giebt. Hier erscheint 0,1 CC. mehr Hydrogen als angewandt wurde, welches wohl daher rührt, daß das Auge über der spiegelnden Quecksilberfläche um 0,25 eines Cubikcentimeters mehr gelesen hatte.

Nun wurden 4 CC. Hydrogen, erwärmtes Platinpulver, welches vorher schon zu 3 Versu-

*) Dieser Ausdruck ist so zu verstehen: das Platinpulver wird vorher dem Hydrogenstrome ausgesetzt, um zu sehen ob es entglüht, und wurde dann nach einigen Minuten zu dem Gasgemenge gebracht. Alle Versuche wurden über Quecksilber gemacht.

chen diente und von Merkur *) schon ganz durchdrungen war, zusammengebracht, und dann 100 atmosphärische Luft hinzugethan. Als nach einer Stunde die Einwirkung nicht merkbar war, so that ich ein anderes Stückchen vor wenigen Minuten frisch glühendes Platinpulver hinzu, und jetzt erfolgte in wenig Minuten Wasserbildung, jedoch waren nach einer halben Stunde noch 99,5 CC. übrig, daher nur $(104 - 99,5 =) 4,5$ CC. verzehrt, wovon $\frac{2}{3}$ für das Hydrogen $= 3$ CC. betragen. 1 Cubikcentimeter wurde also in diesem Versuche nicht mehr angezeigt; allein als ich am folgenden Morgen das Gasgefäß betrachtete, waren nur 96 CC. übrig, die Temperatur war 11° R., gestern 14° R., daher corrigirt werden die 96 CC. bei 14° R. 97,048 betragen. Das Verschwundene beträgt somit $99,5 - 97,048 (= 2,452) + 4,5 = 6,952$, davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen; daher für letzteres 4,664, also 0,634 Hydrogen mehr als angewandt wurde. Nun nahm ich 6 CC. Hydrogen und 100 CC. Luft, vermengte beide wohl, und liefs dann zuerst das vor wenigen Minuten frisch glühende Platinpulver hinzu. Die Wasserbildung erfolgte gleich, wie aus der Feuerverminderung und dem Steigen des Quecksilbers zu ersehen war. Nach einer Stunde waren noch 99 CC. übrig, verschwunden also 7 CC., wovon $\frac{2}{3}$ für das Hydrogen

*) Das so vom Quecksilber durchdrungene Platinpulver entglühte im Hydrogenstrome nicht mehr, auch wenn es vorher erwärmt wurde. Ein neuer Beweis für die oben aufgesellte Behauptung der Porosität als Hauptbedingung.

4,666 ausmachen, nicht angezeigt blieben also 1,334 CC.

6 CC. Hydrogen mit 100 CC. atmosphärischer Luft und erwärmten Platinpulverstückchen zusammengebracht; nach wenigen Minuten erfolgte Raumverminderung, nach einer Stunde waren noch übrig 99 CC., also fehlen 7 CC., davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen = 4,666, daher blieben 1,334 CC. unangezeigt.

6 CC. Hydrogen mit 100 atmosphärischer Luft und dem Platinpapier von der Zimmertemperatur 12° R. in einem Stückchen Papier eingewickelt in Einwirkung gesetzt. Nach dem Aufsteigen des Platins vermehrte sich der Luftraum um 1 CC. durch die in dem Papier enthaltene Luft, aber nach einigen Secunden war das Gasgefäß mit Wasserdämpfen angefüllt, welche sich an den Wänden des Gefäßes als feiner Thau niederschlugen. Nach 15 Minuten waren nur noch 99 CC. übrig, also verschwunden 8 CC. Davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen 5,333, daher noch 0,667 Hydrogen unangezeigt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden waren noch 98 CC. übrig, verschwunden also 9 CC., davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen = 6 CC., also genau die zum Versuche angewandte Menge.

100 CC. atmosphärische Luft, 2,3 Hydrogen erwärmtes Platinpapier, welches schon einmal gewirkt hatte. Die Raumverminderung zeigte sich bald; nach 15 Minuten waren noch 100 CC. übrig, nach 30 Minuten 99 CC.; nach 45 Minuten noch etwas weniger als 99 CC., ob es aber gerade 98,8 waren, wie es der Rechnung nach seyn soll, getraue ich mir nicht zu bestimmen, bei einem

Gefäße, dessen Durchmesser mehr als 1 Zoll beträgt und welches nur von 5 zu 5 Cubikcentimetern getheilt ist.

Doch muß ich zuletzt noch einen Versuch anführen, der alle vorherigen wieder in sofern zweifelhaft macht, als er beweist, daß es auch hier noch unbekannte Bedingungen giebt, von denen das Gelingen abhängt. — Ich brachte zu 100 CC. atmosphärischer Luft 6,3 CC. Hydrogen und vorher frischgeglühtes Platinpapier. Nach wenigen Secunden schlugen sich an den Wänden des Gefäßes Wasserdämpfe nieder, zum Beweise der lebhaften Einwirkung. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden sah ich nach dem Erfolge des Versuchs und fand zu meinem Verdrusse 99 CC. übrig, welche andeuten, daß nur 4,866 CC. Hydrogen mit Oxygen zu Wasser sich verbanden. Die Ursache dieser Erscheinung mag vielleicht in den gebildeten Wasserdämpfen liegen; denn ich sah jetzt die inwendige Seite des Gasgefäßes vom Wasserthau gänzlich frei. Vielleicht wird geschmolzener salzsaurer Kalk hierbei gute Dienste leisten.

Aus diesen Versuchen ergibt sich das Resultat, daß das Platinpulver ein sehr empfindliches oxymetrisches Mittel sey, indem es 2,9 Raumtheile Oxygen in 100 Raumtheilen noch anzeigt. Für das Hydrogen ist es ebenfalls sehr empfindlich, und wie mir scheint, unter den bisher bekannten das empfindlichste, indem es 4 Raumtheile in 100 Raumtheilen noch bemerklich macht, wenn es erwärmt mit dem Gasgemenge in Berührung gebracht wird. Freilich könnte man ein-

wenden, daß hier bloß eine mechanische Verschlückung und Aufnahme in die Zwischenräume des Platinpulvers vor sich gehe; allein die Unrichtigkeit dieser Einwendung zeigt schon der Umstand, daß bei verschiedenen Versuchen verschiedenen große Stückchen Platin angewendet wurden, und dennoch ein gleichförmiges Resultat erhalten wurde; ferner die erfolgende Wasserbildung. Jedoch erfolgt die Wirkung schneller, wenn man ein etwas größeres Stück anwendet.

Indessen ist die Wirkung des Platinpulvers als Prüfungs- und Messungsmittel für Hydrogen noch mancher Schwierigkeit unterworfen, wie aus den angeführten Versuchen ersichtlich wird, indem in einigen derselben große Abweichungen in Hinsicht der Quantität des angewandten Hydrogens vorkommen, so, daß der Versuch bald weniger, der gewöhnliche Fall, bald mehr Hydrogen anzeigte, als angewandt wurden.

Ferner wird ersichtlich, daß das eben angeführte sogenannte Platinpapier auch als oxymetrisches Mittel den Vorzug verdiene, indem in einem Versuche 2,3 Hydrogen in 100 Raumtheilen atmosphärischer Luft noch angezeigt wurden; die leichte Darstellung desselben überdies außer Acht gelassen.

Da auch Versuche mit negativen Resultaten ihr Gutes haben, so erlaube ich mir einige hier anzuführen.

In der Voraussetzung, daß auch andere Metalle ein dem Platin ähnliches Verhalten zeigen werden, unterwarf ich mehrere derselben fein zertheilt dem Hydrogenstrom, als: Antimon, Arsenik, Wolfram, Palladium, wie es nach dem Ausglühen des Palladiumcyanids gewonnen wird, Silber (welches aus Hornsilber mittelst Hydrogen auf nassem Wege reducirt, und solches, welches durch Ausglühen des essigsauren Silberoxyds erhalten wurde), Gold sowohl in Plättchen der Goldschläger, als auch durch Ausglühen des Muriats oder Chlorids erhalten, aber ohne Erfolg. Ebenso wenig gerieth Silberoxyd und Silberchlorid ins Glühen, nur bemerkte ich am Silberchlorid, welches etwas violett gefärbt war, eine Farbenveränderung, es wurde nämlich grau, wahrscheinlich deswegen, weil das Hydrogen an der Oberfläche eine Reduction bewirkte.

Nach diesen Versuchen dachte ich auf ein Mittel, die Metalle in sehr fein zertheilten Zustand zu versetzen, jedoch so, daß sie noch ein zusammenhängendes Ganze bildeten, worin ich eine Hauptbedingung des günstigen Erfolgs suchen zu müssen glaubte.

Es wurde das oben bereits angeführte Verfahren gewählt, und nun tränkte ich feines Filtrirpapier mit Lösungen des salzsauren Goldes, des salzsauren Palladiums, des salpetersauren Nickels und salpetersauren Silbers und verbrannte es. Ich erhielt zwar die Metalle fein zertheilt, aber so locker und leicht, daß sie der Hydrogenstrom zum Theil wegwehte, allein zum Entglühen brachte ich sie nicht. Dennoch gebe ich die Hoffnung noch nicht auf, und glaube, daß der Versuch unter veränderten Umständen auch mit einigen dieser Metalle, besonders mit *Palladium*, gelingen werde, welches als schlechter Wärmeleiter

dem Platin so nahe seht, wie Davy gezeigt hat. Schade, daß ich Iridium, Osmium und Rhodium nicht auch den Versuchen unterwerfen kann, wahrscheinlich werden es Andere thun, denen größere Mengen davon zu Gebote stehn.

Auch Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas liefs ich auf Platinpulver strömen, aber es erfolgte kein Entglühen, außer mit Kohlenwasserstoffgas, wenn das Platin vorher stark erhitzt wurde, was wir ohnehin schon lange wissen.

Als ich das ausgeglühte Platinpulver bei den vorigen Versuchen genauer betrachtete, so sah ich eine Erscheinung, welche ich schon einige Jahre früher ebenfalls beobachtet habe, ich sah nämlich an einigen Stellen wieder schön metallisch-glänzende Spiesschen, die ich gleich das erstemal für krystallisirtes Platin zu halten geneigt war. — Bei genauerer Betrachtung unter einem Mikroskop konnte zwar die vom Hrn. Grafen Bournon *) in seinem Katalog S. 199. beschriebene und auf der Tafel 20. Fig. 391 — 92. und 93. abgebildete Krystallisationsform des Platins nicht gefunden werden, doch sah man bei allen betrachteten Stückchen etwas Beständiges, und so viel, daß man ein Bestreben zur Krystallisation, einen *nisus formativus* möchte ich sagen, nicht verkennen kann, der jedoch bei der Bildung von Blättchen stehen blieb. Ich bemerkte diese Plättchen nicht überall in der ganzen Masse des Platins, sondern nur vorzüglich da, wo das Platin sich aus einander zog, sich zerklüftete, und gleichsam Gänge bildete.

*) Catalogue de la collection mineralogique particulière Roi etc. Par. M. le Comte de Bournon. Paris 1817.

Ueber denselben Gegenstand.

Aus einem Briefe Döbereiner's an den Herausgeber.

Jena, den 9. November 1823.

Es macht mir große Freude, daß die Chemiker des In- und Auslandes sich für meine neue Entdeckung interessiren. — Daß Explosionen dabei vorkommen würden, war vorauszusehen; indess man kann sie vermeiden, wenn man bei dem Versuche die von mir mitgetheilten Thatfachen und den Umstand erwägen will, daß die Summe der Wärme, welche sich beim Aufeinanderwirken des Knallgases und des Platins entwickelt, im geraden Verhältnisse der Quantität des Knallgases steht, und daß eine kleine Menge Platins früher weißglühend wird, als eine große Menge desselben u. s. w. Denn rollt man z. B. einen Platinfaden an einem Ende etwas spiralförmig auf und überzieht den aufgerollten Theil desselben mit etwa 2 Gran befeuchteten Platinsalmiak und zersetzt dann letzten im Feuer einer Weingeistlampe (welches bis zum Weißglühen gesteigert werden kann), so bekommt der Platinfaden durch die kleine Menge des angeschweißten Platinschwamms die Eigenschaft, daß er das Knallgas bei fast augenblicklicher Berührung, d. h. fast eben so schnell wie der elektrische Funke entzündet. Wickelt man den so zubereiteten Platinfaden oder Draht um die Röhre eines Wasserstoffgasreservoirs, aus welchem das Gas (beim Oeffnen eines Hahnes) ausströmt, so daß der mit Platinschwamm bedeckte Theil des Drahtes von dem ausströmenden Wasserstoffgas berührt wird; so hat man das einfachste und sicherste Feuerzeug.

Noch vorzüglicher ist ein kleiner Korb von ganz dünnem Platindraht auf die beschriebene Art mit Platinschwamm vorgerichtet.

Das Mislingen des von Gmelin in eudiometrischer Beziehung angestellten Versuches wage ich nicht zu erklären, weil ich überzeugt bin, daß Gmelin bei *sorgfältiger* Wiederholung desselben finden wird, daß ich genau experimentirt und *reine* Thatsachen mitgetheilt habe. Er vermische nur noch einmal etwa 1 Cubikzoll atmosphärischer Luft mit $\frac{1}{2}$ Cub. Zoll Wasserstoffgas (in einer mit trockenem Quecksilber angefüllten *trocknen* graduirten Glasröhre) und lasse in das Gemisch durch das sperrende Quecksilber etwa 2 bis 4 Gran *trockenen* schwammigen Platinstaub (am besten in Form einer Kugel, die an einem langen Platinfaden befestigt ist) aufsteigen. Er wird dann sehen, daß die Luft in Zeit von 5 bis 10 Minuten total desoxydirt wird, oder daß das Gasgemisch, wenn es den Raum von 150 Theilen der graduirten Röhre ausgefüllt hat, sich auf den Raum von 87 Theilen reducirt, und daß mithin eine Verminderung von 63 Raumtheilen erfolgt. Ich habe diesen Versuch wohl mehr als 100 mal (theils zu meiner, theils zur Belehrung anderer) angestellt und nie ein so ungenügendes Resultat wie Gmelin erhalten.

Daß das Platin vollkommen trocken seyn müsse, wenn es das Knallgas verdichten oder entzünden soll, versteht sich wohl von selbst. Wenn die oben angegebene verbesserte Vorrichtung des Platinfeuerzeuges einige Stunden lang in *feuchter* Luft gestanden hat, so wird das Wasserstoffgas nicht leicht von dem Platin entzündet. Berührt man aber den zündenden Theil desselben zuvor oder während des Aufströmens des Wasserstoffgases von unten mit dem Finger oder der flachen Hand, so erfolgt die flammende Entzündung fast augenblicklich. Die unmittelbare Berührung ist nicht einmal nöthig: es ist hinreichend, blos

die Wärme aus der flachen Hand an das Platin strahlen zu lassen, und ich glaube, daß zuletzt auch dieses überflüssig seyn würde, wenn man das Wasserstoffgas vor seinem Austritt durch ein mit geschmolzenem salzsauren Kalk gefülltes cylindrisches Gefäß von Glas oder Messing streichen ließe; es würde dann am Platin *trocken* ankommen, und die auf dasselbe niedergeschlagene Feuchtigkeit schnell auflösen.

Dies als ein Nachtrag zu der Abhandlung, in welcher ich meine Entdeckung geschichtlich dargelegt und von ihrer Anwendung gesprochen habe.

Ich bemerke noch, daß die beiden Arten des Kohlenwasserstoffgases, das Schwefelwassergas und das Ammoniakgas, durch die Berührung des metallischen Platins *nicht* bestimmt werden, sich mit dem Sauerstoffgas zu verbinden. Nur wenn sie mit reinem Wasserstoffgas und so viel Sauerstoffgas vermischt werden, als zur Verbrennung der benannten Bestandtheile des Gasgemisches erforderlich ist, erfolgt die Oxydation derselben. Aber dieses ist eine secundäre Wirkung, ist bloß das Resultat der Thätigkeit der Wärme, welche durch die Verdichtung des *reinen* Knallgases entwickelt wird — es ist ein glühendes Verbrennen — eine Glühlampen-Erscheinung. Es wird jedoch gut seyn, den Umstand, daß das reine Knallgas auch in seinem mit Kohlenwasserstoffgas u. s. w. vermischten Zustande von dem Platin verdichtet wird, und letztes glühend macht, zu beachten; denn er lehrt uns z. B. daß man sich des reinen Wasserstoffgases bedienen kann, um eine zufällig ausgegangene Lampe in einer mit der Luft schlagender Wetter erfüllten und umgebenen Sicherheitslaterne (ohne Feuer) wieder anzuzünden.

Ueber das Entglühen des Palladiums im Hydrogenstrome. (Zweiter Nachtrag.) Vom Prof. Adolph Pleischl.

Prag, den 16. Nov. 1823.

Ich sagte im ersten Nachtrage, daß die Voraussetzung: „auch Palladium werde durch den Hydrogenstrom entglühen“, zum Theil schon in Erfüllung gegangen sey, jetzt kann ich versichern, daß sie ganz erfüllt sey; denn durch fortgesetzte Versuche glückte es mir, diese Vermuthung zur Thatsache zu erheben.

Das Palladium, welches ich durch Ausglühen des Palladiumkyanids (Kyanpalladiums) erhielt, welches einigemal dem brennenden Hydrogenstrome ausgesetzt worden war, um die schöne grüne Farbe zu zeigen, und welches schon oft durch den Hydrogenstrom bedeutend sich erhitzte, ohne jedoch zu entglühen, dieses Palladium wird jetzt durch den Hydrogenstrom in den glühenden Zustand versetzt, wie das Platinpulver, nur nicht so schnell, man muß daher das Hydrogen etwas länger darauf strömen lassen. Auch darin unterscheidet es sich vom Platin, daß das Entglühen des Palladiums bei weitem nicht so lebhaft ist, wie beim Platin, und das Gläschen, in welchem das Palladium dem Hydrogenstrome ausgesetzt wird, sich erst sehr stark erhitzt, ehe das Glühen erfolgt, so daß man sich daran die Finger verbrennen kann, was ich beim Platin bisher niemals beobachtete.

Das Platin steht also auch in dieser Beziehung nicht mehr allein da, es hat an dem Palladium, welches nach Wollaston's und Davy's Versuchen ein beinahe eben so schlechter Leiter für die Wärme wie das Platin ist, schon einen analogen Körper, und wird wahrscheinlich noch andere bekommen.

Damit auch andern dieser Versuch leicht gelinge, glaube ich ausdrücklich bemerken zu müssen, daß ich nur die etwas größeren Stückchen des Palladiums ins Glühen gerathen sah, und vorzüglich wieder jene, welche vielfach zerklüftet waren, aber dennoch zusammenhielten und ein Klümpchen bildeten; man muß daher den Hydrogenstrom vorzüglich auf solche Stückchen leiten, um das Entglühen sicher erfolgen zu sehen. Das fein zertheilte, kleine und unzusammenhängende Stäubchen bildende Palladium erhitzte ich zwar sehr stark, ich sah es aber nur dann erst ins Glühen gerathen, wenn die größeren, zusammenhängenden, vielfach zerklüfteten Stückchen schon lange glühten; es schien mir daher, als wären die feinen Theilchen nur durch die unmittelbare Berührung mit den größeren Stückchen glühend geworden.

Da das Glas bei diesen Versuchen sich sehr stark erhitzte, daher dem Palladium viel Wärme entzogen und dadurch das Entglühen desselben verzögert wurde, so nahm ich jetzt Kohle als schlechten Wärmeleiter zur Unterlage, machte eine Vertiefung, legte ein stark zerklüftetes Palladiumstückchen hinein, und liefs so den Hydro-

genstrom darauf einwirken; aber das Entglühen wollte sich nicht zeigen. Jetzt brachte ich das vertiefte Kohlenstückchen mit dem Palladiumklümpchen in eine mit ihrer Mündung nach aufwärts gekehrte Glasglocke, und nun erfolgte im Hydrogenstrome das Entglühen bald und heftig; das Palladiumklümpchen wurde weißglühend, und entzündete das Hydrogen mit einem bedeutenden Knall. Auf diese letztere Weise gelingt der Versuch viel leichter, und der Erfolg, das Entglühen, ist viel ausgezeichnet. Die Ursache dieser Verschiedenheit scheint mir darin zu liegen, daß im ersten Falle der Hydrogenstrom sich so schnell in der atmosphärischen Luft zerstreut, ohne auf das Palladium gehörig wirken zu können, während er im zweiten Falle durch die Glaswände zusammenhalten nur aufwärts entweichen kann, in dieser Richtung aber mit dem frisch aus dem Gasbehälter strömenden Hydrogen zusammentrifft, zurückgehalten und vielleicht zusammengedrückt wird, und dadurch Zeit gewinnt, auf das Palladiumklümpchen einzuwirken.

Mit dem Palladiumpapier ist mir jedoch der Versuch bisher noch nicht vollständig gelungen.

Zugleich will ich nachträglich noch einen Beweis für die feine Zertheilung und Porosität in einem zusammenhängenden Ganzen, als Hauptbedingung des Entglühens, anführen.

Das vom Quecksilber ganz durchdrungene Platinapulver, welches zu den oxymetrischen Versuchen gedient hatte, liefs ich ausglühen, um das Mercur zu entfernen, wodurch es in ein aschgraues,

zusammenhängendes, rundliche Klümpchen bildendes Pulver verwandelt wurde. Diese Klümpchen besaßen die Eigenschaft, im Hydrogenstrome zu entglühen, ganz vorzüglich und entflammten ihn eben so leicht wie das Platinpapier. Jedoch bemerkte ich auch an diesem Platinpulver, daß es viel von seiner Fähigkeit schnell zu entglühen verliert, wenn es zum feinen Pulver abgerieben wird; und noch mehr verliert es, wenn es durch 24 Stunden an einem etwas feuchten und kalten Orte aufbewahrt wird. Seine vorigen Eigenschaften aber erlangt es wieder, wenn es erst durch brennendes Hydrogen ins Glühen versetzt, oder am warmen Ofen getrocknet wird; dagegen hab' ich gesehn, daß der Hydrogenstrom dieses Platinpulver nicht ins Glühen zu versetzen vermochte, als es durch 48 Stunden an einem etwas feuchten und kalten Orte geblieben war. — Hieraus wird ersichtlich, daß auch nebst der Porosität noch Trockenheit und eine gewisse Temperatur als begünstigende Bedingungen zum Entglühen erfordert werden.

Als Anhang stehe hier eine Bemerkung:

Ueber Glühlämpchen.

Die Versuche über das Entglühen der Metalle im Hydrogenstrome leiteten mich wieder auf das Fortglühen der Metalldrähte in Alkohol-Aether-Dämpfen u. s. w., ja ich glaube, daß sie in einiger Beziehung einander nahe stehn. Bei dieser Gelegenheit habe ich *Nickeldraht* zum Glühlämpchen angewandt, und ihn einigemale durch

2 Stunden ununterbrochen glühend erhalten; allein weiter brachte ich es bisher damit nicht, bei aller angewandten Mühe, Vorsicht und Abänderung im Versuche.

Eben so wollte mir es nicht gelingen, *Stahldraht* ununterbrochen im Glühen zu erhalten, ich mochte dünne oder dickere Drähte (Claviersaiten) anwenden. Das Höchste, was ich damit bewirken konnte, war, daß ich Stahldraht durch $1\frac{1}{2}$ Stunden im Glühen erhielt. Wie Chladni *) durch mehrere Tage ihn glühend zu erhalten, war ich nicht im Stande. *Messingdraht* glüht gar nicht fort; mehrmals glühend gemacht, wird er roth; denn das Zink verbrennt, und das Kupfer erscheint mit seiner ursprünglichen Farbe.

Aus Mangel eines tauglichen *Palladiumdrahts* kann ich dieses Metall zum Glühlämpchen nicht anwenden, um den Versuch Davy's *) zu wiederholen, welcher das Palladium wie das Platin in Weingeist- und Aetherdämpfe fortglühen sah.

*) Gilberts Annalen B. 61 S. 347.

*Ueber das Vorkommen des Selen in Böhmen,
vom Dr. Pleischl, Professor der allgemeinen
und pharmaceutischen Chemie in Prag.*

Folgenden Nachtrag zu meiner am 2. April 1821 mitgetheilten Notiz (s. dieses Jahrb. der Chemie und Physik B. 2. S. 344.) bin ich bisher den Chemikern schuldig geblieben.

Im Herbste 1819 kam Hr. Brem, Chemiker bei den fürstl. Auersperg'schen Bergwerksfabriken zu Lukawitz, nach Prag und besuchte mich im chemischen Laboratorium. Mit der Meisterarbeit des Hrn. Prof. Berzelius bekannt, hatte ich nichts Angelegentlicheres zu thun, als mich zu erkundigen, ob auch in den Schwefelsäurekammern zu Lukawitz ein Schlamm sich absetze, und von welcher Beschaffenheit dieser Schlamm sey. Hr. Brem bejahte das Vorkommen eines Schlammes, und sagte: er sey grau und nur sehr wenig gelblich, versprach auch, mir solchen Schlamm zur Untersuchung zu schicken. — Durch Berzelius Arbeit wurde mir nämlich das Resultat einiger Versuche, die ich noch bei Lebzeiten meines verehrten Lehrers Joseph v. Freyismuth im Jahr 1816, anstellte, klar und verständlich, und ich erkannte den rothen Körper, den jeder aufmerksame Beobachter bei der Salzsäurebereitung oft erscheinen sieht, für Selen. Es war nun durch Berzelius erwiesen, daß dieser rothe Stoff aus der Schwefelsäure herrühre. Ich schloß also: da die Schwefelsäure, welche zur Bereitung der Salzsäure angewendet wird, und welche diese

rothen Flocken (Selen) verursacht, an verschiedenen Orten aus Schwefelerzen bereitet wird, so müssen diese Schwefelerze wohl Selen enthalten.

Im Juli 1820 erhielt ich vom Hrn. Brem eine geringe Menge Schwefelschlamm aus den Kammern der Schwefelsäurefabrik zu Lukawitz. Er war grau und hatte nur einen schwachen Stich ins Röthliche. Bei der Untersuchung überzeugte ich mich von der Gegenwart des Selens in diesem Schlamm, benachrichtigte Hrn. Brem davon und ersuchte ihn im Anfange des Jahres 1821 recht dringend, mir eine grössere Menge von solchem Schwefelschlamm zu schicken.

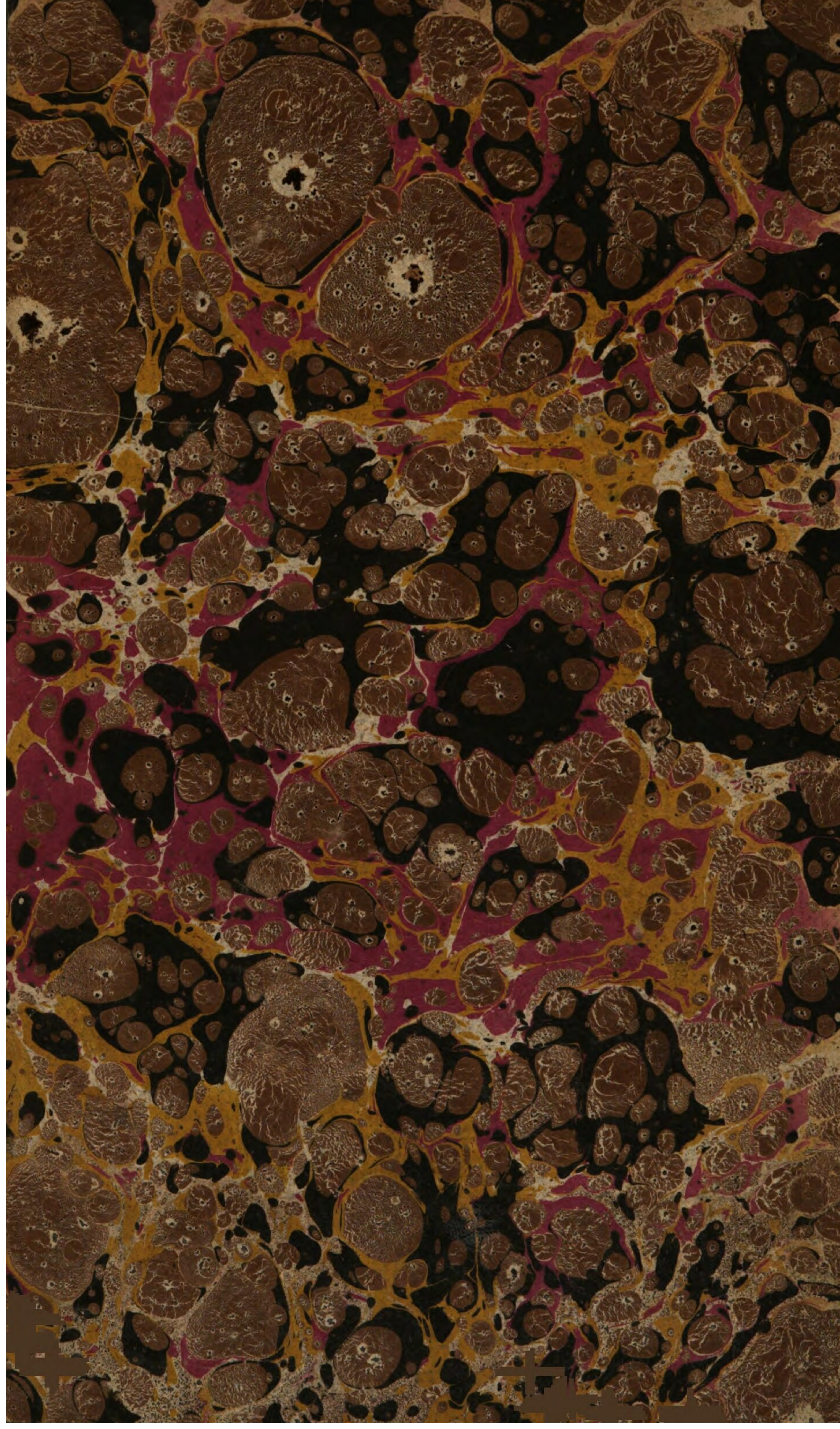
Während dieser Zeit liess ich durch Hrn. Med. Dr. Jos. Köhler, damaligen Assistenten bei der Lehrschule der Chemie, Molybdänkies aus Schlaggenwald bearbeiten, wobei ich auch *Selen* fand; freilich nur sehr wenig, vielleicht aber nur deswegen so wenig, weil bei der Arbeit nicht darauf geachtet wurde, indem die Darstellung der Molybdänsäure der Hauptzweck derselben war. Leider fand ich das Selen erst, nachdem die ganze Menge des Fossils bereits verarbeitet und zu einer genaueren Arbeit davon nichts mehr vorrätig war.

Diese Thatsachen bestimmten mich zu jener obenerwähnten brieflichen Nachricht, dass ich den Chemikern bald mit Gewissheit sagen zu können hoffe, das Selenium sey ein *nicht seltener* Begleiter des Schwefels. Ich hoffte nämlich, bald wieder eine grössere Menge Molybdänkies zu einer

analytischen Arbeit zu erhalten; leider aber bisher vergebens.

Eben so glaube ich, daß der Schwefel von Oeblarn ganz zuverlässig Selen-haltig sey; ich bemühte mich durch $1\frac{1}{2}$ Jahre solchen Schwefel zu bekommen, aber ebenfalls vergebens, weil die Gruben, die ihn lieferten, zugeworfen sind, da dieser Schwefel zu einer Zeit, wo das Selen noch nicht bekannt war, für arsenikhaltig erklärt und außer Handel gesetzt wurde. Dieses war um so leichter möglich, ja es war nothwendige Folge des damaligen Zustandes der Wissenschaft, indem die Selensäure, ganz so wie die Arsenik- und arsenige Säure durch Hydrothionsäure (Schwefelwasserstoff) getrübt und schön citrongelb gefällt wird.

Ich glaube nach dem Vorausgeschickten wohl mit Recht behaupten zu können, daß ich das Selen an zwei Fundörtern in Böhmen zuerst auffand, in dem Schlamme der Schwefelsäurekammern zu Lukawitz und in dem Molybdänkies von Schlaggenwald. — Daß indess Hr. Professor L. Gmelin in Heidelberg das Selen in dem Vitriolöl aus Graslitz in Böhmen beinahe zu gleicher Zeit mit mir, jedoch noch etwas früher, gefunden hat, ist den Gelehrten aus Gilbert's Annalen B. 65. S. 206. hinlänglich bekannt.



Pleischl, Adolph,

Chemische Abhandlungen

Bd.: 1

[S.l.] 1824

Chem. 248 e-1

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10209054-9